

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Composition cosmétique comprenant un copolymère polyhydroxyalcanoate à chaîne hydrocar-
bonée (in)saturé, et un mélange d'huile volatile et non volatile.

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 26.07.24 Bulletin 24/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ROUDOT ANGELINA, GARCON
ROMAIN et PORTAL JULIEN.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique comprenant un copolymère polyhydroxyalcanoate à chaîne hydrocarbonée (in)saturé, et un mélange d'huile volatile et non volatile

- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique C1 comprenant a) au moins un copolymère polyhydroxyalcanoate (PHA) à groupes hydrocarbonés (in)saturés, b) au moins une huile volatile, c) au moins une huile non volatile, ainsi qu'un procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre une telle composition.
- [0002] Il est connu d'utiliser en cosmétique des polymères filmogènes véhiculables dans les milieux organiques tels que des huiles hydrocarbonées. Les polymères sont notamment utilisés comme agent filmogène dans des produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres.
- [0003] Le document FR-A-2964663 décrit une composition cosmétique comprenant des pigments enrobés avec un polyhydroxyalcanoate en C₃-C₂₁ tel que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).
- [0004] Le document WO 2011/154508 décrit une composition cosmétique comprenant un dérivé ester de 4-carboxy-2-pyrrolidinone et un polymère filmogène qui peut être un polyhydroxyalcanoate tel que le polyhydroxybutyrate, le polyhydroxyvalérate et le polyhydroxybutyrate-co-polyhydroxyvalérate.
- [0005] Le document US-A-2015/274972 décrit une composition cosmétique comprenant une composition cosmétique comprenant une résine thermoplastique, telle qu'un polyhydroxyalcanoate, en dispersion aqueuse et un élastomère de silicone.
- [0006] La plupart des copolymères polyhydroxyalcanoates sont des polymères issus de la polycondensation d'unités répétitives polymériques en grande majorité identiques et issus de même source de carbone ou substrat. Ces documents ne décrivent pas l'utilisation cosmétique de copolymères issus de la polycondensation à partir d'un substrat ou 1^{ère} source de carbone aliphatique, et d'au moins un 2^{ème} substrat différent du premier comprenant une ou plusieurs groupes hydrocarbonés (in)saturés avec des PHA. Un besoin existe donc de disposer de composition comprenant des copolymères polyhydroxyalcanoates lipophiles ou lipophiles solubles en phase grasse. Cela permet d'obtenir un film sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques, notamment une bonne résistance aux huiles et au sébum, ainsi que pouvoir jouer sur la brillance ou matité.
- [0007] La demanderesse a découvert que des copolymères polyhydroxyalcanoates à groupes hydrocarbonés greffés ou fonctionnalisés particuliers, tels que définis ci-après, peuvent

être facilement mis en œuvre dans les milieux gras, permettant ainsi d'obtenir des compositions homogènes. La composition C1 présente une bonne stabilité, notamment après un stockage d'un mois à la température ambiante (25 °C). La composition C1, notamment après son application sur les matières kératiniques, permet d'obtenir un film ayant de bonnes propriétés cosmétiques, une bonne tenue à la couleur sans dé-gorgement pour lorsque la composition, ainsi qu'un aspect mat ou brillant des matières kératiniques traitées.

- [0008] Dans beaucoup de conditions d'utilisation de matériaux filmogènes sur les matières kératiniques telles que dans des applications de maquillage ou de coloration par exemple, il est souhaitable d'avoir, outre une bonne résistance à l'eau et aux huiles notamment alimentaires telles que l'huile d'olive, une très bonne résistance au frottement des dépôts de matériaux filmogènes tant pour éviter le transfert par exemple vers les vêtements, que pour conserver un aspect homogène des dépôts. Si la résistance au frottement est insuffisante, on peut obtenir des dépôts qui deviennent rapidement très inesthétiques pour les consommateurs, en particulier si ces dépôts sont colorés comme dans les applications de maquillage telles que les rouges à lèvres, les fonds de teint ou les mascaras. Dans les applications capillaires, l'absence de résistance au frottement est également très problématique dans toutes les applications coloration car elles engendrent un transfert vers les vêtements et créent un aspect inesthétique des fibres kératiniques. Il existe donc un besoin d'améliorer la tenue des PHA véhiculés en phase aqueuse.
- [0009] Il existe donc un réel besoin d'obtenir des dépôts de matériaux filmogènes qui soient résistants aux huiles notamment alimentaires, résistants à l'eau et ayant une très bonne résistance aux frottements.
- [0010] Lorsque le dépôt est coloré, ces problèmes de résistance à l'humidité conduisent à des transferts de couleur, par exemple vers les vêtements, qui sont à eux seuls prolé-matiques et qui rendent le dépôt très inesthétique.
- [0011] Pour l'application de polymères filmogènes sur les matières kératiniques, il est préférable que le dépôt soit souple, confortable, non collant, et d'une brillance ac-ceptable pour l'application visée.
- [0012] Ces problèmes sont résolus par la mise en oeuvre de compositions C1 décrites ci après, ces compositions permettant d'améliorer de façon importante la résistance au frottement des copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA). De plus les compositions C1 selon l'invention permettent d'obtenir après dépôt, un film sur les matières kéra-tiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques, notamment une bonne résistance aux huiles et au sébum, une bonne résistance à l'eau ainsi que pouvoir jouer sur la brillance ou matité. Ces dépôts sont par ailleurs souples et confortables.
- [0013] Ainsi l'objet principal de la présente invention est une composition C1 comprenant :

- [0014] a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t, de préférence consistant en, plusieurs unités répétitives choisies parmi les unités (A) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :
- [0015] $[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ unité (A)
- [0016] unités polymériques (A) dans lesquelles :
- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée, aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbone ; de préférence la chaîne hydrocarbonée est choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ;
- ladite chaîne hydrocarbonée étant :
- éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide $-C(O)-N(R_a)_2$ ou $-C(S)-N(R_a)_2$, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; **R_b** et **R_c**, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₄)alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b) halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou
 - éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(R_a), et Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que définis précédemment ; et
- b) une ou plusieurs huile(s) volatile(s) ; et
- [0017] c) une ou plusieurs huile(s) non volatile(s) ;
- [0018] étant entendu que le rapport massique R entre la somme des masses d'huiles volatiles

b) et la somme des masses d'huiles non volatiles c) est non nul et inférieur à 900, de préférence compris entre 3 et 800, plus préférentiellement compris entre 4 et 200.

[0019] . Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques de préférence α) les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, mettant en œuvre a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA tel(s) que défini(s) précédemment, b) une ou plusieurs huiles volatiles, c) une ou plusieurs huiles non volatiles étant entendu que le rapport massique entre la ou les huiles volatiles et la ou les huiles non volatiles est inférieur à 900 de préférence compris entre 3 et 800, plus préférentiellement compris entre 4 et 200.

[0020] Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé cosmétique, non thérapeutique, de traitement des matières kératiniques, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition C1 telle que définie précédemment ou C'1 telle que définie ci après. Le procédé de traitement est en particulier un procédé de soin ou de maquillage des matières kératiniques.

[0021] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- Par « *Actif cosmétique* » : on entend le radical d'un composé organique ou organosilicié pouvant être intégré à une composition cosmétique pour apporter un effet sur les matières kératiniques, que cet effet soit immédiat ou apporté par des applications répétées. A titre d'exemples d'actif cosmétique on peut citer les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que ceux issu d'azurants optiques, ou les chromophores issus de filtres UVA et/ou UVB, les actifs anti-âges ou destinés à apporter un bénéfice sur la peau tels que les actifs ayant une action sur la fonction barrière, les actifs déodorants différents de particules minérales, les actifs antitranspirants différents de particules minérales, les actifs desquamants les actifs antioxydants, les actifs hydratants, les actifs régulateurs de sébum, les actifs destinés à limiter la brillance de la peau, les actifs destinés à lutter contre les effets de la pollution, les actifs antimicrobiens ou bactéricides, les actifs antipelliculaires, et les parfums.
- Par « *(hétéro)aryle* » on entend les groupes aryle ou hétéroaryle ;
- Par « *(hétéro)cycloalkyle* » on entend les groupes cycloalkyle ou hétérocycloalkyle;
- Les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :
 - un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
 - un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
 - un groupement hydroxy ;

- un radical alcoxy en C₁-C₂ ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C₂-C₄ ;
- un radical amino ;
- un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₆, C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
- un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical carbamoyle ((R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- un radical alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ;
- un radical aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano (CN) ;
- un groupement polyhalogéno(C₁-C₄)alkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF₃) ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :
 - hydroxy,
 - alcoxy en C₁-C₄, (poly)hydroxyalcoxy en C₂-C₄,
 - alkylcarbonylamino ((RCO-NR')-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R est un radical alkyle en C₁-C₂, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
 - alkylcarbonyloxy ((RCO-O-)) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
 - alkoxycarbonyle ((RO-CO-)) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄ ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par un ou plusieurs groupements oxo ;
- une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs

- liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples ;
- un radical « *aryle* » représente un groupement mono ou polycyclique hydrocarboné, condensé ou non, comprenant de 6 à 22 atomes de carbones, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydronaphthyle ;
 - un radical « *hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyl-triazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrilyle, triazolyle, xanthyle;
 - un radical « *cyclique* » ou « *cycloalkyle* » est un radical hydrocarboné cyclique non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 22 atomes de carbone, pouvant comporter de 1 à plusieurs insaturations, de préférence le cycloalkyle est un groupe cyclohexyle;
 - un radical « *hétérocyclique* » ou « *hétérocycloalkyle* » est un radical cyclique non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 3 à 9 chaînons, comportant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, de préférence l'hétérocycloalkyle est choisi parmi époxyde, pipérazinyl, pipéridinyl, morpholinyl, ou dithiolane ;
 - un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en particulier en C_1 - C_6 , de préférence en C_1 - C_4 ;
 - un radical « *alkényle* » est un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant une ou plusieurs doubles liaisons, conjuguées ou non ;
 - un radical « *alkynyle* » est un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant une ou plusieurs triples liaisons, conjuguées ou non ;
 - un radical « *alkoxy* » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_6 préférentiellement en C_1 - C_4 ;
 - un radical « *sucré* », est un radical monosaccharide, ou polysaccharide, et

leurs dérivés de sucre O-protégés tels que les esters de sucres et d'acides (C_1-C_6)alkylcarboxyliques comme l'acide acétique, les sucres à groupe(s) amine et dérivés (C_1-C_4)alkylés, tels que les dérivés méthylés comme le méthylglucose. On peut citer comme radical sucre : le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, le lactose ;

- par « *monosaccharide* », on entend un sucre mono-osidique comprenant au moins 5 atomes de carbone de formule $C_x(H_2O)_x$, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, ils peuvent être de configuration D ou L, et d'anomère alpha ou bêta, ainsi que leurs sels et leurs solvates tels que les hydrates ;
- par « *polysaccharide* », on entend un sucre poly-osidique qui est un polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits polymères étant constitués d'unités monosaccharides (également appelées mono-osidiques) telles que définies précédemment lesdites unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère α (alpha) ou β (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés d'un certain nombre d'oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale : $-[C_x(H_2O)_y]_w-$ ou $-[(CH_2O)_x]_w-$, avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, et y un entier qui représente x - 1, et w est un entier supérieur ou égal à 2, particulièrement compris inclusivement entre 3 et 3000, plus particulièrement entre 5 et 2500, préférentiellement entre 10 et 2300, particulièrement compris inclusivement entre 15 et 1000, plus particulièrement entre 20 et 500, préférentiellement entre 25 et 200 ;
- par « sucre à groupe(s) amine », on entend que le radical sucre est substitué par un ou plusieurs groupe(s) amino NR_1R_2 i.e. au moins un des groupes hydroxy d'au moins une unité osidique du radical sucre est remplacé par un groupe NR_1R_2 , avec R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentant i) un atome d'hydrogène, ii) un groupe (C_1-C_6)alkyle, iii) un groupe aryle tel que phényle, iv) un groupe aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, vii) $-C(Y)-(Y')_f-R'$, avec Y et Y', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou N(R'_2), de préférence oxygène, f = 0 ou 1, de préférence 0 ; et R'_1 et R'_2 re-

présentant i) à vi) de R_1 et R_2 définis précédemment, et en particulier R'_1 désignant un groupe (C_1-C_6) alkyle tel que méthyle. De préférence R_1 et/ou R_2 représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_4) alkylcarbonyle tel que acétyle et plus préférentiellement R_1 représente un atome d'hydrogène et R_2 représente un groupe (C_1-C_4) alkylcarbonyle tel que acétyle.

- par « *sel d'acide organique ou minéral* », on entend plus particulièrement les sels d'acide organique ou minéral en particulier choisis parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H_2SO_4 , iv) d'acides alkylsulfoniques : $Alk-S(O)_2OH$ tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : $Ar-S(O)_2OH$ tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acides alkoxy-sulfoniques : $Alk-O-S(O)OH$ tels que d'acide méthoxy-sulfonique et d'acide éthoxy-sulfonique ; vii) d'acides aryloxy-sulfoniques tels que d'acide toluèneoxy-sulfonique et d'acide phénoxy-sulfonique ; viii) d'acide phosphorique H_3PO_4 ; ix) d'acide triflique CF_3SO_3H et x) d'acide tétrafluoroborique HF_4 ; xi) d'acides organiques carboxyliques $R^\circ-C(O)-OH$ (I'z) formule (I'z) dans laquelle R° représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényle, (hétéro)aryl (C_1-C_4) alkyle tel que benzyle, ou (C_1-C_{10}) alkyle ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy, radicaux amino, ou carboxy, R° désignant de préférence un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par 1, 2 ou 3 groupes hydroxy, ou carboxy plus préférentiellement les acides de formule (I'z) monocarboxyliques sont choisis parmi choisis parmi l'acide acétique l'acide glycolique, l'acide lactique, et leurs mélanges, et plus particulièrement parmi l'acide acétique et l'acide lactique ; et les acides polycarboxyliques sont choisis parmi l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide citrique et leurs mélanges ; et xii) les acides aminés comportant plus de radicaux acides carboxyliques que de groupes amino tels que l'acide gamma-carboxyglutamique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, en particulier l'acide gamma-carboxyglutamique ;
- un « *contre-ion anionique* » est un anion ou un groupement anionique associé à la charge cationique; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C_1-C_6 alkylsulfonates : $Alk-S(O)_2O^-$ tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : $Ar-S(O)_2O^-$ tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : $Alk-O-S(O)O^-$ tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates :

Ar-O-S(O)O⁻ tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxy-sulfates : Alk-O-S(O)₂O⁻ tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : Ar-O-S(O)₂O⁻, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate.

- Les « *solvates* » représentent les hydrates ainsi que l'association avec des alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ linéaire ou ramifié tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- par « *chromophore* » on entend un radical issu d'un composé incolore ou coloré capable d'absorber dans le rayonnement UV et/ou visible à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 250 et 800 nm ; De préférence le chromophore est coloré i.e. qu'il absorbe les longueur d'onde dans le visible i.e. de préférence entre 400 et 800 nm. De préférence les chromophores apparaissent colorés à l'œil; particulièrement entre 400 et 700 nm (*Ullmann's Encyclopedia*, 2005, Wiley-VcH, Verlag « Dyes, General Survey », § 2.1 Basic Principle of Color) ;
- par « *chromophore fluorescent* » on entend un chromophore qui est en outre capable de réémettre dans le domaine du visible à une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 800 nm, et supérieure à la longueur d'onde d'absorption. De préférence avec un déplacement de Stoke i.e. différence entre la longueur d'onde d'absorption maximale et la longueur d'onde d'émission est d'au moins 10 nm. De préférence chromophores fluorescents sont issus de colorants fluorescents capables d'absorber dans le visible λ_{abs} i.e. à une longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm et de réémettre dans le visible $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 800 nm. Plus préférentiellement les chromophores fluorescents sont capables d'absorber à une λ_{abs} comprise entre 420 nm et 550 nm et de réémettre dans le visible à une $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 470 et 600 nm.
- par « *chromophore d'azurant* », on entend un chromophore issu de composé d'azurant optique ou d'« *Optical brighteners, optical brightening agents (OBAs)* » ou de « *fluorescent brightening agents (FBAs)* », ou de « *fluorescent whitening agents (FWAs)* » i.e. qui absorbe dans le rayonnement UV i.e. à une longueur d'onde λ_{abs} comprise entre 250 et 350 nm de longueur d'onde et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible à une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{ém}}$ comprise entre 400 et 600 nm, soit les longueurs d'onde entre le bleu-violet et le bleu-vert avec un maximum dans le bleu. Les chromophores d'azurant optique sont donc incolore à l'œil.
- Par « *filtre UV-A* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou

absorbe) les rayons ultraviolets UV-A à une longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm. On peut distinguer les filtres UV-A courts (absorbant les rayons à une longueur d'onde comprise entre 320 et 340 nm), les filtres UV-A longs (absorbant les rayons à une longueur d'onde entre 340 et 400 nm).

- Par « *filtre UV-B* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-B à une longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm.

[0022] De plus, sauf indication contraire, les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs.

a) Le ou les copolymères PHA

[0023] La composition C1 de l'invention comprend comme premier ingrédient a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA qui contien(nen)t ou de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives d'unités (A) telles que définies précédemment.

[0024] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition selon l'invention C1 ou C1' comprend comme premier ingrédient a) un ou plusieurs copolymère(s) PHA qui contien(nen)t, ou de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) et (B) telles que définies précédemment.

[0025] De préférence la composition C1 de l'invention est une composition C1', de préférence cosmétique comprenant :

[0026] a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t et de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) et (B) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0027] $[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ unité (A)

[0028] $[-O-CH(R^2)-CH_2-C(O)-]$ unité (B)

[0029] unités polymériques (A) et (B) dans lesquelles :

- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbones, particulièrement une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ;

ladite chaîne hydrocarbonée étant :

- éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁ -

C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide –C(O)-N(R_a)₂ ou –C(S)-N(R_a)₂, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; **R_b** et **R_c**, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₄)alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b) halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou

- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(R_a), et Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que définis précédemment ;
- **R²** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier choisi parmi (C₃-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₃-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle ou (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone ; et

b) une ou plusieurs huile(s) volatile(s) ;

[0030] c) une ou plusieurs huile(s) non volatile(s) ; et

[0031] d) éventuellement un ou plusieurs tensioactif(s) ; et

[0032] e) éventuellement de l'eau ; et

[0033] f) éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s) différent(s) de b) et différent(s) de c) étant entendu que :

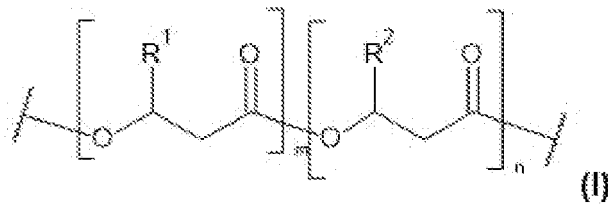
- (A) est différent de (B), et
 - le rapport massique de la somme des masses b) d'huile(s) volatile(s) / la somme des masses c) d'huile(s) non volatile(s) est non nul et inférieur à 900, de préférence compris entre 3 et 800, plus préférentiellement compris entre 4 et 200.
- [0034] Par « *co-polymère* » on entend que ledit polymère est issu de la polycondensation d'unités polymériques répétitives différentes entre elles, i.e. ledit polymère est issu de la polycondensation d'unités répétitives polymériques (A) différentes entre elles, ou de la polycondensation d'unités répétitives polymériques (A) avec (B) étant entendu que les unités polymériques (A) sont différentes des unités polymériques (B) ledit co-polymère pouvant être obtenu à partir d'une unique source de carbone aliphatique saturée ou insaturée éventuellement substituée et/ou interrompue de préférence non substituée non interrompue, ou à partir de plusieurs sources de carbone, en particulier dont l'une au moins est aliphatique saturée non substituée non interrompue et la ou les autres sources de carbone étant aliphatiques saturées ou insaturées éventuellement substituées notamment par un atome d'halogène tel que le brome, ou par un groupe cyano, un sel de bunte, un radical dithiolane, un carboxy etc.
- [0035] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu d'une seule source de carbone, de préférence une seule source de carbone aliphatique saturée ou insaturée éventuellement substituée et/ou interrompue, de préférence non substituée non interrompue.
- [0036] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu de plusieurs sources de carbone de préférence de 2 à 10 sources de carbone plus préférentiellement 2 à 5 sources de carbone, encore plus préférentiellement 2 sources de carbone.
- [0037] Selon un mode de réalisation, le copolymère selon l'invention est issu de plusieurs sources de carbone et l'une au moins est aliphatique saturée. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymère(s) PHA consiste(nt) en deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) et (B) telles que définies précédemment.
- [0038] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les copolymères PHA comprennent de préférence consiste(nt) en deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités (A) telles que définies précédemment les unités (B) telles que R^2 représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone ; en particulier choisi parmi (C_3-C_{28}) alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_3-C_{28}) alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C_4-C_{20}) alkyle ou (C_4-C_{20}) alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au

moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone.

[0039] Plus particulièrement, le ou les copolymères PHA selon l'invention comprennent le motif de répétition de formule **(I)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0040] [Chem. 1] :

[0041]



[0042] Formule **(I)** dans laquelle :

- **R¹** et **R²** sont tels que défini précédemment ;
- **m** et **n** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m$ est compris inclusivement entre 450 et 1400,

de préférence $m > n$ lorsque **R¹** et **R²** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu – plus préférentiellement lorsque **R¹** et **R²** sont alkyle linéaire alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₃-C₁₁ ; et

[0043] de préférence $m < n$ lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu, et **R²** représente un groupe alkyle.

[0044] Selon un mode de réalisation particulier le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent trois unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)** et **(C)**, de préférence consiste en 3 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)** et **(C)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs solvates tels que les hydrates :

[0045] $[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ unité **(A)**

[0046] $[-O-CH(R^2)-CH_2-C(O)-]$ unité **(B)**

[0047] $[-O-CH(R^3)-CH_2-C(O)-]$ unité **(C)**

[0048] unités polymériques **(A)**, **(B)** et **(C)** dans lesquelles :

- **R¹**, et **R²** sont tels que définis précédemment ;
- **R³** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe

hydrocarboné choisi parmi (C₁-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₂-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R¹, ou alors correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R¹ auquel on retranche au moins trois atomes de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R¹ auquel on retranche quatre atomes de carbone ; et

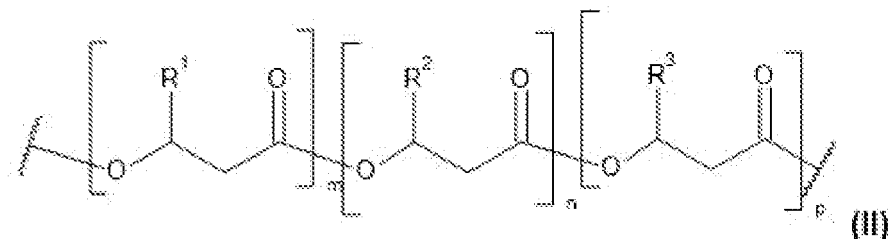
étant entendu que :

- (A) est différent de (B) et (C), (B) est différent de (A) et (C), et (C) est différent de (A) et (B) ; et
- de préférence lorsque R¹, R² et R³ représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), et supérieur au pourcentage molaire en unité (C) – plus préférentiellement lorsque R¹, R² et R³ sont alkyle linéaire, alors R¹ est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et R² représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 2 atomes de carbone, et R³ représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R¹ auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque R¹ représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B) et au pourcentage molaire en unité (C) si R² représente un groupe alkyle et/ou R³ représentent un groupe alkyle.

[0049] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule (II), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0050] [Chem. 2] :

[0051]



[0052] Formule (II) dans laquelle :

- **R¹, R² et R³**, sont tels que défini précédemment ;
- **m, n et p**, sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ; et
- de préférence $m > n + p$ lorsque **R¹, R² et R³** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu - plus préférentiellement lorsque **R¹, R² et R³** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₃-C₁₁, et **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 4 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C₁-C₉; et
- de préférence $m < n + p$ lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, et **R² et R³** représentent un groupe alkyle.

[0053] Selon un mode de réalisation particulier le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent quatre unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)** de préférence consiste en 4 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)**, suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

[0054] $[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ unité **(A)**

[0055] $[-O-CH(R^2)-CH_2-C(O)-]$ unité **(B)**

[0056] $[-O-CH(R^3)-CH_2-C(O)-]$ unité **(C)**

[0057] $[-O-CH(R^4)-CH_2-C(O)-]$ unité **(D)**

[0058] unités polymériques **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(D)** dans lesquelles :

- **R¹, R² et R³** sont tels que définis précédemment ;
 - **R⁴** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifié, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹**; et
- étant entendu que :
- **(A)** est différent de **(B)**, **(C)** et **(D)**, **(B)** est différent de **(A)**, **(C)** et **(D)**, et **(C)** est différent de **(A)**, **(B)** et **(D)** ; et **(D)** est différent de **(A)**, **(B)** et **(C)** ; et
 - de préférence lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** représentent un groupe alkyle non

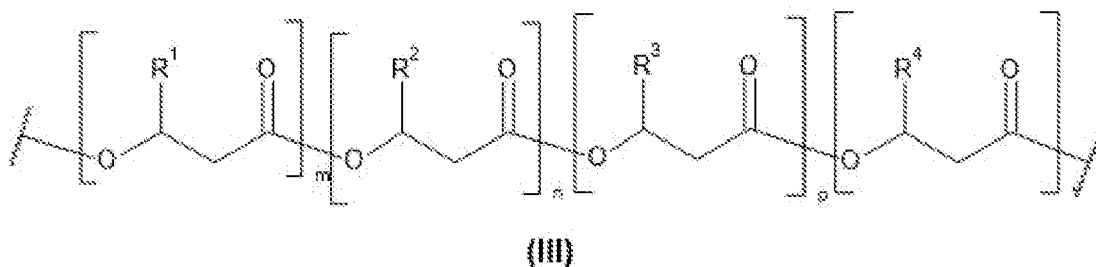
substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité **(A)** est supérieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, supérieur au pourcentage molaire en unité **(C)**, et supérieur au pourcentage molaire en unité **(D)** - plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 , R^3 et R^4 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5-C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 2 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C_3-C_{11} , R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 4 atomes de carbone tel qu'un groupe alkyle en C_1-C_9 , et R^4 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 6 atomes de carbone, et

- de préférence lorsque **R^1** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité **(A)** est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, et est inférieur au pourcentage molaire en unité **(C)**, notamment si **R^2** représente un groupe alkyle et/ou **R^3** représentent un groupe alkyle, et **R^4** représente un groupe alkyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu.

[0059] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(III)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0060] [Chem. 3] :

[0061]



[0062] Formule **(III)** dans laquelle :

- **R^1 , R^2 , R^3 , et R^4** sont tels que défini précédemment ;
- **m , n , p , et v** sont des entiers supérieurs ou égal à 1,
- de préférence la somme $n + m + p + v$ est compris inclusivement entre 450 et

- 1400 et;
- de préférence lorsque **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + q$ - plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 4 atomes de carbone, et **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustrait 6 atomes de carbone ; et
 - de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, et **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu alors $n > m + v$; plus préférentiellement $n + p > m + v$.
- [0063] Selon un mode de réalisation plus particulièrement le ou les copolymères PHA de la composition a) contiennent cinq unités polymériques différentes répétitives (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**), (**(D)**), et (**(E)**) de préférence consiste en 5 unités polymériques différentes (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**), (**(D)**), et (**(E)**) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :
- [0064] $[-O-CH(R^1)-CH_2-C(O)-]$ - unité (**(A)**)
- [0065] $[-O-CH(R^2)-CH_2-C(O)-]$ - unité (**(B)**)
- [0066] $[-O-CH(R^3)-CH_2-C(O)-]$ - unité (**(C)**)
- [0067] $[-O-CH(R^4)-CH_2-C(O)-]$ - unité (**(D)**)
- [0068] $[-O-CH(R^5)-CH_2-C(O)-]$ - unité (**(E)**)
- [0069] unités polymériques (**(A)**), (**(B)**), (**(C)**), (**(D)**) et (**(E)**) dans lesquelles :
- **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** sont tels que définis précédemment ; et
 - **R⁵** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substituée par un ou

plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R^1 , de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^4 auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^4 auquel on retranche au moins 2 atomes de carbone, de préférence auquel on retranche 2 atomes de carbone ;

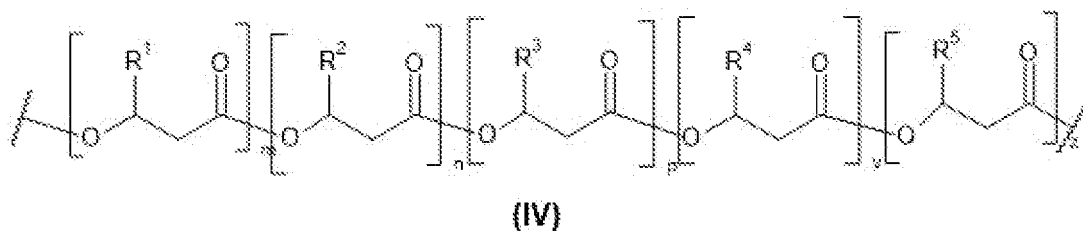
étant entendu que :

- (A) est différent de (B), (C), (D) et (E) ; (B) est différent de (A), (C), (D) et (E), et (C) est différent de (A), (B), (D) et (E) ; (D) est différent de (A), (B), (C) et (E) ; et (E) est différent de (A), (B), (C) et (D) ; et
- de préférence lorsque R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), supérieur au pourcentage molaire en unité (C), et supérieur au pourcentage molaire en unité (D), supérieur au pourcentage molaire en unité (E) - plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5 - C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 2 atomes de carbone, R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 4 atomes de carbone, R^4 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 6 atomes de carbone, et R^5 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustrait 8 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), et est inférieur au pourcentage molaire en unité (C), notamment si R^2 représente un groupe alkyle et/ou R^3 représente un groupe alkyle, et R^4 et R^5 représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu.

[0070] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule (IV), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0071] [Chem. 4] :

[0072]



[0073] Formule (IV) dans laquelle :

- **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** sont tels que définis précédemment ;
- **m, n, p, v et z** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v + z$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ; et
- de préférence lorsque **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v + z$;
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, **R² et R³** représentent un groupe alkyle et les groupes **R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors $n > m + v + z$; plus préférentiellement $n + p > m + v + z$.

[0074] De préférence **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire. Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention C1 ou C1', le ou les copolymères PHA sont tels que le radical **R¹** est un groupe alkyle comprenant 5 à 14, de préférence entre 6 et 12 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 10 atomes de carbone tel que n-pentyle, n-hexyle, n-octyle, ou n-nonyle.

[0075] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée **R¹** n'est pas substituée. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée **R¹** n'est pas interrompue.

[0076] Selon un autre mode de réalisation la chaîne hydrocarbonée du radical **R¹** de l'invention est 1) soit substituée, 2) soit interrompue, 3) soit substituée et interrompue.

[0077] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène; de préférence **R¹** représente un groupe alkyle qui est

interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical **R¹** lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇-C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆. De préférence ladite chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est linéaire.

- [0078] Selon un autre mode de réalisation de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, substituée par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi : a) à k) tels que définis précédemment. De préférence ladite chaîne hydrocarbonée est substituée par un seul atome ou groupe choisi parmi : a) à k) tels que définis précédemment.
- [0079] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino et de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, dithiolane ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que radical sucre de préférence monosaccharide tel que glucosyl, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène.
- [0080] Encore plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupe(s) choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que radical sucre de préférence monosaccharide tel que glucosyl, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène.
- [0081] Selon un mode de réalisation, ladite chaîne hydrocarbonée substituée, notamment alkyle, est linéaire.
- [0082] Selon un autre mode de réalisation, ladite chaîne hydrocarbonée substituée,

notamment alkyle, est ramifiée.

[0083] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée du radical **R¹** de l'invention est substituée et interrompue.

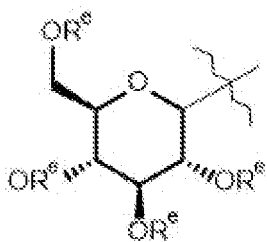
[0084] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la chaîne hydrocarbonée (notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment) du radical **R¹** de l'invention est :

- substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, dithiolane ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment et X représentant a') O, S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène ; et
- interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical **R¹** lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇ - C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆.

[0085] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la chaîne hydrocarbonée (notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment) du radical **R¹** de l'invention est :

- substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence R_a représente un

- atome d'hydrogène; et
- interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec R_a étant tel que défini précédemment, de préférence R_a représente un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S. Particulièrement le radical R¹ lorsqu'il représente une chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est en C₇ - C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆.
- [0086] De préférence ladite chaîne hydrocarbonée substituée et interrompue, est notamment alkyle, et de préférence est linéaire.
- [0087] Plus préférentiellement lorsque ladite chaîne hydrocarbonée R¹ est substituée, elle est substituée en bout de chaîne du côté opposé de l'atome de carbone qui porte ledit radical R¹.
- [0088] Selon un mode de réalisation de l'invention ladite chaîne hydrocarbonée R¹ est de formule suivante $-(CH_2)_r-X-(ALK)_u-G$ avec X étant tel que défini précédemment, en particulier représentant O, S, N(R_a), de préférence S, ALK représente une chaîne (C₁-C₁₀)alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement (C₁-C₈)alkylène, r représente un entier compris inclusivement entre 6 et 11, de préférence entre 7 et 10 tel que 8 ; u vaut 0 ou 1 ; et G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle, cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc.
- [0089] [Chem. 4] :
- [0090]



avec R^e représentant un groupe R^f-C(O)-, avec R^f représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyl. De préférence lorsque u vaut 0, G représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre tel que défini précédemment. Selon une autre variante avantageuse lorsque u vaut 1, G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle.

- [0091] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R¹ représente (C₅-C₂₈)alkyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tels que fluor, chlore, ou brome. Plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle, encore plus particulièrement (C₅-C₁₃)alkyle, linéaire, substitué par un atome d'halogène

tel que brome. De préférence l'atome d'halogène est substitué à l'extrémité dudit groupe alkyle. Plus préférentiellement R^1 représente 1-halogéno-5-yl tel que 1-bromo-5-yl.

- [0092] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe (C_5-C_{28}) alkyle substitué par un ou plusieurs ou groupes choisis parmi g) cyano, plus particulièrement représente un groupe (C_3-C_{13}) alkyle, de préférence linéaire, substitué par un groupe g) cyano, tel que 1-cyano-3-propyl.
- [0093] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe vii) (hétéro)aryl (C_1-C_2) alkyle, plus particulièrement aryle aryl (C_1-C_2) alkyle, de préférence phényléthyl.
- [0094] Selon un autre mode réalisation particulier de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que R^1 représente un groupe (C_5-C_{28}) alkyle substitué par un ou plusieurs ou groupes choisis parmi c) (hétéro)cycloalkyle. Plus particulièrement R^1 représente un groupe (C_5-C_{13}) alkyle, de préférence linéaire, substitué par un groupe hétérocycloalkyle tel que époxyde ou dithiolane, de préférence époxyde.
- [0095] En particulier le ou les copolymères PHA sont tels que R^2 est choisi parmi (C_1-C_{28}) alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_2-C_{28}) alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C_3-C_{20}) alkyle ou (C_3-C_{20}) alkényle, de préférence (C_3-C_{20}) alkyle linéaire ou ramifié et plus particulièrement linéaire.
- [0096] En particulier le ou les copolymères PHA sont tels que R^2 est choisi parmi (C_1-C_{28}) alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_2-C_{28}) alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C_3-C_{20}) alkyle ou (C_3-C_{20}) alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche deux atomes de carbone.
- [0097] Selon un mode de réalisation de l'invention le ou les copolymères PHA sont tels que, le radical R^2 est un groupe (C_3-C_8) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C_3-C_6) alkyle, de préférence en (C_4-C_6) alkyle tel que *n*-pentyle ou *n*-hexyle.
- [0098] Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention C1 ou C1', le ou les copolymères PHA comprennent un radical R^2 (C_3-C_8) alkyle ramifié, particulièrement en (C_4-C_6) alkyle, de préférence en (C_4-C_5) alkyle ramifié tel que isobutyle.
- [0099] Selon un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention C1 ou C1', le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités (A) ayant un radical alkyle R^1 tel que défini précédemment, les unités (B) telles que définies précédemment et les unités (C) ayant un radical (C_6-C_{20}) alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement

(C₇-C₁₄)alkényle, plus particulièrement (C₈-C₁₀)alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne, en particulier $-\text{[CR}^4(\text{R}^5)]_q\text{-C(R}^6\text{)=C(R}^7\text{)-R}^8$ avec R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence un atome d'hydrogène et q représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, tel que $-\text{[CH}_2\text{]}_q\text{-CH=CH}_2$ et q représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.

- [0100] Selon un mode de réalisation de la composition selon l'invention C1 ou C1', le ou les copolymères PHA comprennent des unités **(A)** ayant un radical alkyle **R¹** comprenant entre 8 et 16 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi hydroxy, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, carboxy, et R-X- tel que défini précédemment, de préférence R-S- avec R représentant un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, hétérocycloalkyle tel que sucre plus préférentiellement monosaccharide tel que glucose, aryl(C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué tel que (C₁-C₄)(alkyl)benzyle ou phényléthyle, ou hétéroaryl(C₁-C₄)alkyle tel que furylméthyle,
- [0101] Selon un mode de réalisation de la composition C1' de l'invention, le ou les copolymères comprennent des unités **(B)** ayant un radical **R²** (C₁-C₈)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C₂-C₆)alkyle, de préférence en (C₄-C₅)alkyle tel que pentyle.
- [0102] Selon un autre mode de réalisation de la composition C1 ou C1' selon l'invention, le ou les copolymères PHA comprennent des unités **(A)** ayant un radical alkyle **R¹** tel que défini précédemment, des unités **(B)** telles que définies précédemment et **(C)** ayant un radical (C₆-C₂₀)alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement (C₇-C₁₄)alkényle, plus particulièrement (C₈-C₁₀)alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne tel que $-\text{[CH}_2\text{]}_p\text{-CH=CH}_2$ et p représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.
- [0103] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention dans le ou les copolymères PHA, l'unité **(A)** comprend une chaîne hydrocarbonée telle que définie précédemment, en particulier ii), ladite unité **(A)** étant présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,1 à 99 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 et 50 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 et 40 %, encore mieux un pourcentage molaire allant de 2 et 30 %, un pourcentage molaire allant de 5 et 30 %.
- [0104] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention dans le ou les copolymères PHA, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 99 %.
- [0105] Selon un mode de réalisation, lorsque **R¹** représente un groupe (C₅-C₂₈)alkyle non

substitué non interrompu, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5% à 99%, plus préférentiellement de 50% à 99% , plus particulièrement de 60% à 99% et encore plus préférentiellement de 70 % à 99%. Selon ce mode de réalisation, l'unité **(B)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 2 à 40 % ; et l'unité **(C)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 % par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)**.

[0106] Selon un autre mode de réalisation lorsque **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que définis précédemment, l'unité **(A)** est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 % à 99 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 % à 50 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 5 % à 40 %, encore mieux un pourcentage molaire allant de 5 % à 30 % ; l'unité **(B)** est présente en un pourcentage molaire allant de 1% à 99,5%, de préférence de 1 % à 90%, plus préférentiellement de 2 % à 70%; l'unité **(C)** est de préférence présente en un pourcentage molaire allant de 0,5 % à 20 % par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)**. Avantageusement, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent de 5 % à 95 % en mole d'unité **(B)** notamment de 10% à 90% en mole d'unités **(B)** ; Selon ce mode de réalisation, le ou les copolymères PHA contiennent de 0,5 % à 10 % en mole d'unité **(C)**, plus avantageusement le copolymère comprend de 5 % à 95 % en mole d'unité **(B)** ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité **(C)**.

[0107] Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention le ou les copolymères PHA, sont tels que dans le ou les copolymères PHA a) :

- l'unité **(A)** comprend une chaîne hydrocarbonée substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') telle que définie précédemment, ladite unité **(A)** étant présente en un pourcentage molaire allant de 0,1 % à 99 %, préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 % à 50 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 % à 40 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 5 % à 30 % ;, mieux un pourcentage molaire allant de 5 % à 30 % en mole d'unité **(A)** ; et
- l'unité **(B)** est présente en un pourcentage molaire allant de 1 à 99,5 % ; préfé-

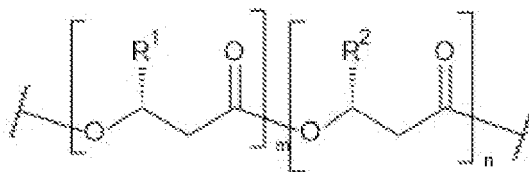
- rentiellement un pourcentage molaire de 1 % à 90 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire de 2 % à 70 % en mole d'unité (B) ; et/ou
- l'unité (C) est présente en un pourcentage molaire allant de 0,5 % à 20 %, préférentiellement un pourcentage molaire de 1 % à 10 %, plus préférentiellement de 0,5 % à 10 % en mole d'unité (C).
- [0108] De préférence lorsque R^1 de l'unité (A) est une chaîne hydrocarbonée saturée non substituée non interrompue ladite unité (A) est présente en un pourcentage molaire supérieur à 30 %, plus particulièrement supérieur à 50 %, plus préférentiellement supérieur à 60 % de préférence compris entre 60 % et 90 %.
- [0109] Les valeurs des pourcentages molaires des unités (A), (B) et (C) du ou des copolymères de PHA, sont calculés par rapport au nombre total de mole de (A) + (B) si le ou les copolymères ne comprennent pas d'unité supplémentaire (C), sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 3 unités différentes (A), (B) et (C) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) ; sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 4 unités différentes (A), (B), (C) et (D) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) + (D) ; sinon si le ou les copolymères de l'invention contiennent 5 unités différentes (A), (B), (C), (D) et (E) alors le pourcentage molaire est calculé par rapport au nombre total de mole (A) + (B) + (C) + (D) + (E).
- [0110] Selon une forme de l'invention, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitrices (A) suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(A)	R^1
A1	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -COOH
A2	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -H
A3	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -OH
A4	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -NH ₂
A5	-ALK ₁ -S-Cycl'
A6	-ALK ₁ -S-CH ₂ -Fur
A7	-ALK ₁ -S-Suc
A8	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -Ar
A9	-ALK ₁ -Hal
A10	-ALK ₁ -CN
A11	-ALK ₁ -CH=CR _r R _w

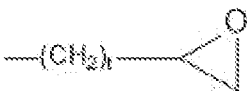
A12	-ALK ₂ -H
-----	----------------------

Unité répétitrice A1 à A12 dans lesquelles :

- [0111] - ALK₁ représente un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, plus préférentiellement linéaire ;
- [0112] - ALK₂ représentent un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié ;
- [0113] - R_r et R_w désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle (C₁-C₄ tel que méthyle, de préférence R_r et R_w sont identiques ;
- [0114] - Hal représente un atome d'halogène tel que brome ;
- [0115] - Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényle ;
- [0116] - Cycl' : représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle ou hétérocycloalkyle tel que dithiolane ou époxyde de préférence époxyde ;
- [0117] - Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;
- [0118] - Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl en particulier acétyle.
- [0119] Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹ est de configuration (R).
- [0120] Selon une forme de l'invention, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitrices (**B**) de formule (A12), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates, étant entendu que (**B**) est différente de (**A**).
- [0121] Préférentiellement le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent les unités répétitrices suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :
- [0122] [Chem. 5] :
- [0123]



Composés	R ¹	R ²
(1)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(2)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(3)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(4)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(5)	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(6)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(7)	-(CH ₂) ₈ -S-Suc	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(8)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -Ar	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(9)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Ar ¹	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(10)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(11)	-(CH ₂) ₅ -Hal	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(12)	-(CH ₂) ₃ -CN	-(CH ₂) ₅ -CH ₃

(13)		$-(CH_2)_5-CH_3$
(14)	$-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(15)	$-(CH_2)_4-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$
(16)	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-(CH_2)_3-CH_3$
(17)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(18)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_6-CH_3$
(19)	$-(CH_2)_3-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20)	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(21)	$-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$

[0124] m et n sont tels que définis précédemment, Hal représente un atome d'halogène tel que brome et t représente un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8 tel que 6.

[0125] Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;

[0126] Ar' : représente un groupe (C₁-C₄)alkyl(hétéro)aryle tel que t-Butylphényl, de préférence 4-*t*-butylphényl ;

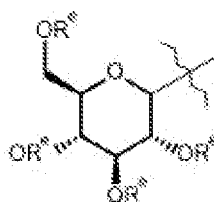
[0127] Cycl : représente un groupe cyclohexyle ;

[0128] Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;

[0129] Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc représente :

[0130] [Chem. 6] :

[0131]



avec R^e représentant un groupe R^f-C(O)-, avec R^f représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyl.

Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹, et R² est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

[0132] Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹,

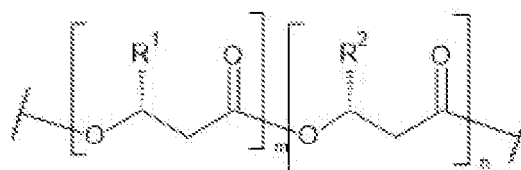
R^2 et R^3 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R). Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , et R^4 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

[0133] Plus particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , et R^5 est même configuration (R) ou (S), de préférence de configuration (R).

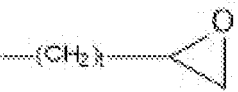
[0134] Plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont de formule suivante, ainsi que leurs isomères optiques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0135] [Chem. 7] :

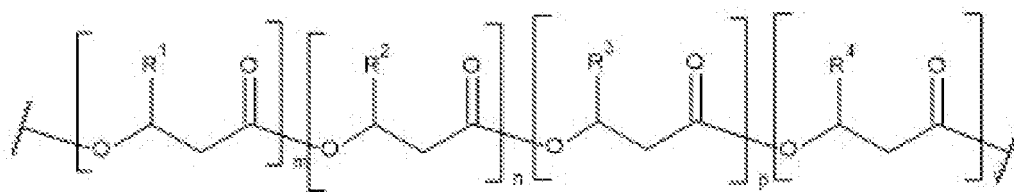
[0136]



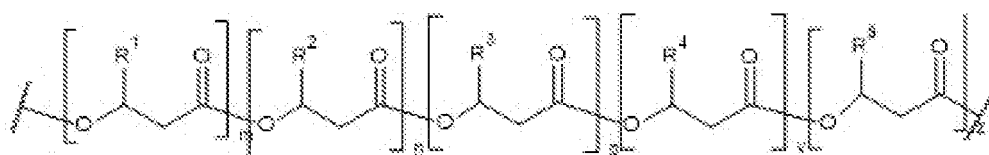
Composés	R^1	R^2
(1')	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(2')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(3')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(4')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(5')	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(6')	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_4-CH_3$

(7')	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(8')	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(9')	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(10')	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(11')	$-(CH_2)_8-Hal$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(12')	$-(CH_2)_8-CN$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(13')		$-(CH_2)_8-CH_3$
(14')	$-(CH_2)_8-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(15')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(16')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(17')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(18')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(19')	$-(CH_2)_8-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20')	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(21')	$-(CH_2)_8-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(22')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(23')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$
(24')	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$

[0137] M, n, Hal, t, Ar, Ar', Cycl, Fur, et Suc sont tels que définis précédemment pour les composés (1) à (14).

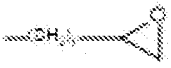
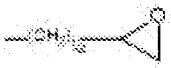
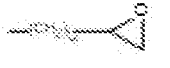


Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(25)	-(CH ₂) _n -CH ₃	-(CH ₂) _m -CH ₃	-(CH ₂) _p -CH ₃	-(CH ₂) _q -CH ₃
(26)	-(CH ₂) _n -CH ₃	-(CH ₂) _m -CH ₃	-(CH ₂) _p -CH ₃	-CH ₃
(27)	-(CH ₂) _n -CN	-(CH ₂) _m -CH ₃	-(CH ₂) _p -CH ₃	-CN
(28)	-(CH ₂) _n -Ar	-(CH ₂) _m -CH ₃	-(CH ₂) _p -CH ₃	-Ar



Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(29)	-(CH ₂) _n -CH=CH ₂	- (CH ₂) _m - CH ₃	- (CH ₂) _p - CH ₃	-(CH ₂) _q -CH=CH ₂	-(CH ₂) _r -CH=CH ₂
(30)	-(CH ₂) _n -CH=CH ₂	- (CH ₂) _m - CH ₃	- (CH ₂) _p - CH ₃	-(CH ₂) _q -CH=CH ₂	-(CH ₂) _r -CH=CH ₂
(31)	-(CH ₂) _n -CH ₃	- (CH ₂) _m - CH ₃	- (CH ₂) _p - CH ₃	-(CH ₂) _q -CH ₃	-CH ₃
(32)	-(CH ₂) _n -CH ₃	- (CH ₂) _m - CH ₃	- (CH ₂) _p - CH ₃	-(CH ₂) _q -CH ₃	-(CH ₂) _r -CH ₃

(33)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(34)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_7-CH_3$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_7-CH_3$
(35)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_8-OH$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_8-OH$
(36)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-NH_2$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_2-NH_2$
(37)	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Cycl$	$-(CH_2)_4-S-Cycl$
(38)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_4-S-CH_2-Fur$
(39)	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-Suc$	$-(CH_2)_4-S-Suc$
(40)	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_4-S-(CH_2)_2-Ar$
(41)	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_4-S-CH_2-Ar'$
(42)	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$	$-(CH_2)_8-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_4-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$

(43)	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-Hal$
(44)		$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$		

[0138] De préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15), (16) et (17) notamment (16).

[0139] Plus particulièrement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15'), (16') et (17') notamment (16').

[0140] Plus particulièrement le ou les PHA a) de l'invention est le composé (23').

[0141] De préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (25), (26), (31) et (32) notamment (26).

[0142] Le ou les copolymères PHA de l'invention ont de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 50 000 à 150 000.

[0143] Le poids moléculaire peut être notamment mesuré par chromatographie d'exclusion stérique. Une méthode est décrite ci-après dans les exemples.

[0144] Le ou les copolymères PHA sont particulièrement présents dans la composition C1 selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 65 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 à 60 % en poids.

[0145] *Mode de préparation du ou des copolymères PHA :*

[0146] Les méthodes de préparation du ou des copolymères PHA de l'invention sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer l'utilisation de souches microbiennes productrices de PHA « *fonctionnalisable* ».

[0147] Par « *fonctionnalisable* » on entend que le ou les copolymères de PHA comprend une chaîne hydrocarbonée comprenant un ou plusieurs atomes ou groupes susceptibles de réagir chimiquement avec un autre réactif – également appelé « *atomes réactifs ou groupes réactifs* » - pour conduire à une liaison covalente Σ avec ledit réactif. Le réactif est par exemple un composé comprenant au moins un groupe nucléophile et ladite chaîne hydrocarbonée fonctionnalisée comprend au moins un atome ou groupe électrophile ou nucléofuge, le ou les groupes nucléophiles réagissant avec le ou les groupes électrophiles pour greffer de façon covalente Σ le réactif. Le réactif nucléophile peut également réagir avec une ou plusieurs insaturations du ou des groupes alkylényle pour également conduire à un greffage par liaison covalente de la chaîne hydrocarbonée fonctionnalisée par ledit réactif. La réaction d'addition peut également être radicalaire, une addition de type Markovnikov ou anti-Markovnikov, une substitution nucléophile ou électrophile. Les réactions d'addition ou de condensation

peuvent se faire par voie radicalaire ou non, à l'aide de catalyseurs ou non, d'enzymes ou non, de chaleur de préférence à une température inférieure ou égale à 100°C ou sans apport de chaleur, sous pression supérieure à 1 atm ou non, sous atmosphère inerte ou non, ou sous oxygène ou non.

- [0148] Par « *nucléophile* » on entend tout atome ou groupe électrodonneur par effet inductif +I et/ou mésomère +M. Comme groupe électrodonneur on peut citer les groupes hydroxy, thiol, amino.
- [0149] Par « *électrophile* » on entend tout atome ou groupe qui est électroattracteur par effet inductif -I et/ou par effet mésomère -M. Comme électroattracteur on peut citer.
- [0150] Les microorganismes produisant des PHA de l'invention notamment à chaîne hydrocarbonée peuvent être naturellement produits par le règne Bactérien tel que Cyano-bactérie de l'ordre des Nostocales (ex : *Nostoc muscorum*, *Synechocystis* et *Synechococcus*) mais principalement chez les Protéobacteria, par exemple dans la classe des :
 - [0151] - *beta-Protéobactéria*, de l'ordre *Burkholderiales* (*Cupriavidus negator* synonyme *Rashtonia eutropha*)
 - [0152] - *alpha- Proteobacteria*, de l'ordre *Rhodobacterales* (*Rhodobacter capsulatus* marine et photosynthétique)
 - [0153] - *gamma-Proteobacteria*, de l'ordre *Pseudomonales* de la famille *Moraxellaceae* (*Acinetobacter Junii*)
- [0154] Parmi les microorganismes du règne Bactérien, les genres *Azotobacter*, *Hydrogenomonas*, ou *Chromatium* sont les plus représentatifs des organismes producteurs de PHA.
- [0155] Les organismes produisant naturellement des PHA à chaîne hydrocarbonée notamment en C₃-C₅ sont notamment les *Proteobacteria*, tel que *gamma-Proteobacteria*, et plus particulièrement de l'ordre des *Pseudomonales* de la famille *Pseudomonas* tels que *Pseudomonas resinovorans*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas chlororaphis* et de préférence *Pseudomonas putida* GPO1 et *Pseudomonas putida* KT2440. De préférence *Pseudomonas putida* et en particulier *Pseudomonas putida* GPO1 et *Pseudomonas putida* KT2440
- [0156] Certains organismes peuvent également produire naturellement des PHA sans appartenir à l'ordre des *Pseudomonas* tels que *Comamonas testosteroni* qui appartient à la classe des *beta-Protéobactéria* de l'ordre *Burkholderiales* de la famille des *Comamonadaceae*.
- [0157] Le microorganisme produisant des PHA selon l'invention peut également être une souche recombinante si une voie métabolique de la 3-oxidation PHA synthase est

présente. La voie métabolique de la 3-oxidation PHA synthase est principalement représentée par quatre classes d'enzymes EC : 2.3.1 B2 ; EC : 2.3.1 B3 EC : 2.3.1 B4 et EC : 2.3.1 B5.

- [0158] La souche recombinante peut être du règne *Bacteria* comme par exemple *Escherichia coli* , ou du règne *Plantae* comme par exemple *Chlorella pyrenoidosa* (*International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 552-562 « Influence of nitrogen on growth, biomass composition, production, and properties of polyhydroxyalkanoates (PHAs) by microalgae ») ou du règne *Fungi* ex *Saccharomyces cerevisiae* ou *Yarrowia lipolytica* : *Applied Microbiology and Biotechnology* 91, 1327–1340 (2011) « Engineering polyhydroxyalkanoate content and monomer composition in the oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica* by modifying the β -oxidation multifunctional protein”).
- [0159] On peut également utiliser des microorganismes génétiquement modifiés, ce qui peut permettre par exemple l'augmentation de production de PHA, et/ou d'augmenter la capacité de consommation en oxygène, et/ou de décroître l'autolyse et/ou de modifier le ratio des monomères.
- [0160] Il est connu que pour les PHA, une grande partie du cout total de production est accordé au milieu de culture et principalement au substrat / source de carbone. Ainsi on peut faire appel à des microorganismes génétiquement modifiés utilisant moins de nutriment (source de carbone) pour leur croissance par exemple photo-autotrophes par nature, i.e. utilisant la lumière et le CO₂ comme source principale d'énergie.
- [0161] Le copolymère peut être obtenu de façon connue par biosynthèse, par exemple avec les microorganismes appartenant au genre *Pseudomonas*, tels que *Pseudomonas resinovorans*, *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas citronellolis*, *Pseudomonas mendocina*, *Pseudomonas chloraphis* et de préférence *Pseudomonas putida* ; et avec une source de carbone qui peut être un acide carboxylique en en C₂-C₂₀, de préférence en C₆-C₁₈, tel que l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide dodécanoïque ; un acide alcénoïque tel que l'acide undécylénique, un saccharide tel que fructose, maltose, lactose, xylose, arabinose, etc.) ; un *n*-alcane tel que hexane, octane, dodecane ; un *n*-alcool tel que méthanol, éthanol, octanol, glycérol ; le méthane, le dioxyde de carbone.
- [0162] La biosynthèse peut éventuellement être effectuée en présence d'un inhibiteur de la voie de β -oxydation tel que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide propionique, l'acide cinnamique, l'acide salicylique, l'acide penténoïque, l'acide 2-butynoïque, l'acide 2-octynoïque, l'acide phénylpropionique, et de préférence l'acide acrylique.
- [0163] Selon un mode de réalisation le procédé de préparation des PHA de l'invention, met en œuvre des cellules microbiennes produisant des PHA par micro-organismes géné-

tiquement modifiés (GMO). La modification génétique peut augmenter la production de PHA, augmenter la capacité d'absorption d'oxygène, augmenter la résistance à la toxicité des solvants, diminuer l'autolyse, modifier le rapport des co-monomères PHA, et/ou toute combinaison de ceux-ci. Dans certains de ces modes de réalisation, la modification du rapport des co-monomères d'unité (A) augmente la quantité de monomère prédominant vs (B) du PHA de l'invention obtenu. Dans une autre mode de réalisation, les cellules microbiennes productrices de PHA se reproduisent naturellement.

- [0164] A titre d'exemple une souche microbiennes productrices génétiquement modifiés de PHA fonctionnalisable ou comprenant un groupe réactif, on peut citer *Pseudomonas entomophila* LAC23 (*Biomacromolecules*. 2014 Jun 9;15(6):2310-9. doi: 10.1021/bm500669s)
- [0165] Il est également possible d'utiliser des microorganismes génétiquement modifiés produisant des copolymères phénylvalérique co 3-Hydroxydodécanoïque (*Sci China Life Sci*, Shen R, et al., 57 No.1, (2014) avec une souche telle que *Pseudomonas entomophila* LAC23.
- [0166] On peut également utiliser, pour la biosynthèse, des nutriments tels que des sels hydrosolubles à base d'azote, de phosphore, de soufre, de magnésium, de sodium, de potassium, de fer.
- [0167] On peut utiliser les conditions appropriées connues de température, pH, d'oxygène dissous (OD) pour la culture des microorganismes.
- [0168] Les microorganismes peuvent être cultivés selon toute méthode connue de culture, tels que dans un bioréacteur en mode continu, discontinu, en mode alimenté ou non alimenté.
- [0169] La biosynthèse des polymères utilisés selon l'invention est notamment décrite dans l'article « Biosynthesis and Properties of Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates with Enriched Content of the Dominant Monomer », Xun Juan and al ; *Biomacromolecules* 2012, 13, 2926–2932 et dans la demande WO 2011/069244.
- [0170] Les souches microbiennes productrices de PHA fonctionnalisable ou comprenant un groupe réactif tels que définis précédemment, sont par exemple du genre *Pseudomonas* tel que *P. cichorii* YN2 , *P. citronellolis*, *P. jessenii*, et plus généralement par les espèces de *Pseudomonas putida* telles que *Pseudomonas putida* GPol (synonyme de *Pseudomonas oleovorans*), *P. putida* KT2442, *P. putida* KT2440, *P. putida* KCTC 2407, *P. putida* BM01 et en particulier *P. putida* KT2440.
- [0171] *La ou les sources de carbone :*
- [0172] Un moyen pour accéder aux PHA de l'invention, est d'introduire un ou plusieurs composés organiques dans le milieu de culture, ce ou ces composés organiques représentent une ou plusieurs sources de carbone choisis de préférence parmi les alcanes, les alcènes, les alcools, les acides carboxyliques et leur mélange.

- [0173] Dans un mode de réalisation, le ou les composés organiques seront de préférence choisis parmi les alcools, acides carboxyliques et leur mélange.
- [0174] La ou les sources de carbone peuvent être classées en 2 catégories :
1. *Source de carbone par un ou plusieurs composés organiques introduit dans le milieu :*
- [0175] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés organiques sont choisis parmi les alcools, en particulier les (C₅-C₂₀)alcanols, et/ou acides carboxyliques, en particulier les acides (C₅-C₂₀)alcanoïques éventuellement substitués et/ou interrompus, notamment les acides (C₅-C₂₀)alcanoïques tels que les acides (C₇-C₁₁)alcanoïques comme l'acide nonanoïque ou acide pélargonique et/ou les acides (C₅-C₂₀)alcénoïques, notamment les acides (C₅-C₂₀)alcénoïques tels que les acides (C₇-C₁₁)alcénoïques comme l'acide undécylénique, et leurs mélanges.
- [0176] La ou les sources de carbone peuvent être classées en 3 groupes selon leur destination:
- groupe A, le composé organique peut aider à la croissance de la souche productrice et aide à la production de PHA structurellement lié au composé organique.
 - groupe B, le composé organique peut aider à la croissance de la souche mais ne participe pas à la production de PHA structurellement lié au composé organique.
 - groupe C : le composé organique ne participe pas à la croissance de la souche.
- [0177] De tels procédés microbiologiques sont connus par l'homme du métier notamment dans la littérature scientifique. On peut citer : *International Journal of Biological Macromolecules* **28**, 23–29 (2000) ; *The Journal of Microbiology*, **45**, No. 2, 87-97, (2007).
- [0178] Selon une variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à ou aux atomes réactifs ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention est introduit directement dans le milieu comme source de carbone unique dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe A pour *P.putida GPol* : acide alcénoïque notamment terminaux).
- [0179] Selon une autre variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à ou aux atomes réactifs notamment halogène ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention est introduit dans le milieu comme source de carbone avec une seconde source de carbone en co-substrat qui est également structurellement lié au PHA dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe B pour *P.putida GPol* : acides halogénoalcanoïque de préférence terminaux tels que les acides Bromo-alcanoïque terminaux).
- [0180] Selon encore une autre variante l'intégration du substrat qui est structurellement lié à

ou aux atomes réactifs notamment halogène ou au(x) groupe(s) réactif(s) du ou des PHA de l'invention peut être introduit directement dans le milieu comme source de carbone avec une seconde source de carbone en co-substrat qui est également structurellement lié au(x) PHA et une troisième source de carbone en co-substrat qui n'est pas structurellement liée au(x) PHA dans un milieu approprié pour la croissance microbienne. (Exemple : groupe C glucose ou le saccharose).

- [0181] Dans un mode de réalisation, l'inhibiteur de la voie de bêta oxydation est l'acide acrylique, l'acide 2-butynoïque, l'acide 2-octynoïque, l'acide phénylpropionique, l'acide propionique, l'acide trans-cinnamique, l'acide salicylique, l'acide méthacrylique, l'acide 4-penténoïque ou l'acide 3-mercaptopropionique, de préférence l'acide acrylique.
- [0182] Dans un mode de réalisation du premier aspect, l'acide gras fonctionnalisé est un acide hexanoïque fonctionnalisé, l'acide heptanoïque fonctionnalisé, l'acide octanoïque fonctionnalisé, l'acide nonanoïque fonctionnalisé, l'acide décanoïque fonctionnalisé, l'acide undécanoïque fonctionnalisé, l'acide dodécanoïque fonctionnalisé ou l'acide tétradécanoïque fonctionnalisé.
- [0183] La fonctionnalisation peut être introduite par un composé organique choisi parmi les précurseurs de la catégorie d'alcool et/ou d'acide carboxylique notamment :
- pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl ramifié ou branché : voir par ex. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, No.9, 3245-325 (1994) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un motif terminal en cyclohexyl : voir par ex. doi.org/10.1016/S0141-8130(01)00144-1 ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl insaturé de préférence terminal voir par ex. doi.org/10.1021/bm8005616) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un halogène de préférence en terminaison de la chaîne hydrocarbonée (doi.org/10.1021/ma00033a002) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe (hétéro)aromatique alkyle par exemple phényle, benzoyl, phénoxy, voir par ex. *J.Microbiol. Biotechnol*, 11, 3,435-442 (2001) ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant un hétéroatome notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. DOI 10.1007/s00253-011-3099-4 ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire comprenant une fonction cyano notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. .org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05839.x ;
 - pour une fonctionnalisation du ou des PHA avec un groupe alkyl linéaire

comprenant une fonction époxy notamment en terminaison de chaîne hydrocarbonée, voir par ex. doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00024-2 ;

[0184] La revue *International Microbiology* 16:1-15 (2013) doi:10.2436/20.1501.01.175) mentionne également la majorité des PHA natifs fonctionnalisés.

[0185] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide gras du groupe A est choisi parmi l'acide 11-undécénoïque, l'acide 10-époxyundécénoïque, l'acide 5-phénylvalérique, le citronellol, et l'acide 5-cyanopentanoïque.

[0186] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide gras du groupe A est choisi parmi les acides halogénooctanoïques tels que l'acide 8-bromo-octanoïque.

[0187] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la source de carbone du groupe C est un monosaccharide, de préférence le glucose.

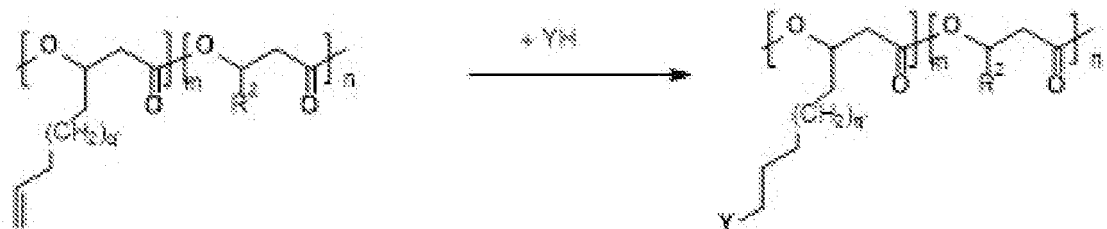
1. *Source de carbone en présence d'inhibiteur d'oxydation introduit dans le milieu :*

[0188] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation des souches microbiennes productrices de PHA, dans un milieu approprié pour la croissance microbienne, ledit milieu comprenant : un substrat qui est structurellement lié au(x) PHA ; au moins une source de carbone qui n'est pas structurellement liée au(x) PHA ; et au moins un inhibiteur de la voie d'oxydation notamment de *béta* oxydation. Cela permet la croissance des cellules microbiennes de se produire dans ledit milieu, les cellules microbiennes synthétisent le ou les polymères PHA de l'invention ; de préférence copolymère ayant particulièrement plus de 95 % de motif identique, qui a un rapport co-monomères d'unité (A) et d'unité (B) qui diffère de celui obtenu en l'absence de l'inhibiteur de la voie de *béta* oxydation.

[0189] Le schéma ci-dessous illustre à titre d'exemple la fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée insaturée selon le schéma 1 suivant :

[0190] [Chem. 8] :

[0191]



[0192] Schéma 1 dans lequel :

- **R²**, **m**, et **n** sont tels que définis précédemment ;
- **Y** représente un groupe choisi parmi Hal tel que chlore ou brome, hydroxy, thiol, (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, R-X avec **R** représentant un groupe choisi

parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle ; δ) actif cosmétique tel que défini précédemment ; ϵ) (C_1 - C_{20})alkyle, (C_2 - C_{20})alkényle, (C_2 - C_{20})alkynyle ; et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c) ou e) (C_1 - C_{20})alkyle, linéaire ou ramifié, avec R_a , R_b et R_c tels que définis précédemment;

- q' représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, mieux entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5.

[0193] D'autres réactions peuvent être réalisées à partir d'insaturations double ou triple telle que les additions de Michael, de Diels-Alder, les additions radicalires, les réactions d'hydrogénation catalytique (notamment au Pd, Ni) ou non, les réactions d'halogénéation notamment au brome, d'hydratation, d'oxydation ménagée ou non, et les réactions sur des électrophiles tel que schématisé ci-dessous :

[0194] Selon un mode particulier de l'invention les copolymères PHA comprennent

- une chaîne hydrocarbonée R^1 linéaire ou ramifiée saturée, substituée et/ou interrompue par des atomes ou groupes tels que définis précédemment pour R^1 , comprenant au total entre 5 et 30 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone plus particulièrement entre 7 et 11 carbone et
- une chaîne hydrocarbonée R^2 représentant un radical (C_3 - C_{20})alkényle linéaire ou ramifié, particulièrement (C_5 - C_{14})alkényle, plus particulièrement (C_7 - C_{10})alkényle, de préférence linéaire et comprenant une seule insaturation en bout de chaîne, en particulier $-[CR^4(R^5)]_q-C(R^6)=C(R^7)-R^8$ avec R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4)alkyle tel que méthyle, de préférence un atome d'hydrogène et q représente un entier compris inclusivement entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10, plus préférentiellement entre 4 et 8 tel que 6, tel que $-[CH_2]_q-CH=CH_2$ et q représente un entier compris inclusivement entre 3 et 8, de préférence entre 4 et 6, tel que 5 ,

ladite chaîne R^2 comprenant entre 1 et 99 %, préférentiellement entre 2 à 50% et encore plus préférentiellement entre 3 et 40% d'insaturations, et encore plus particulièrement entre 3 et 30 % d'insaturation, mieux entre 5 et 20% d'insaturations. Selon ce mode particulier de l'invention dans lequel les copolymères PHA comprennent des insaturations, ces insaturations peuvent être modifiés chimiquement :

[0195] A) par des réactions d'addition, telles que des additions radicalaires, additions de Michael, additions électrophiles, réaction de Diels-Alder, d'halogénéation, d'hydratation, d'hydrogénation, et de préférence d'hydrothiolation avec des particules, des composés chimiques ou des polymères.

[0196] Particulièrement, les réactions d'hydrothiolation peuvent être réalisées en présence d'amorceur thermique, d'amorceur d'oxydo-réduction (redox) ou d'amorceur photochimique et d'un composé organique portant un groupe sulfhydryle, notamment choisi parmi :

- Les alcanethiols linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques comportant 1 à 14 atomes de carbone, tel que méthane-, éthane-, propane-, pentane-, cyclopentane-, hexane-, cyclohexane-, heptane-, octane, phénylethane-, 4-tert-butylphénylmethane-, 2-furanmethane-thiol, de préférence hexane-, cyclohexane-, heptane-, octane, phénylethane-, 4-tert-butylphénylmethane-, 2-furanmethane-thiol ;
- Les organosiloxanes portant une fonction thiol, tels que le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le (3-Mercaptopropyl)methyldiméthoxysilane, le 2-(Triéthoxysilyl)ethanethiol, le mercaptopropyl-isobutyl-POSS ;
- Les Huiles silicones thiolées notamment celle décrites dans le document DOI : 10.1016/j.actbio.2015.01.020) ;
- Les oligomères ou polymères thiolés portant une fonction réactive, tel qu'une amine, un alcool, un acide, un halogène, un thiol, un époxyde, un nitrile, un isocyanate, un hétéroatome, de préférence la cysteine, la cystéamine, la N-acetylcysteamine, 2-Mercaptoethanol, 1-Mercapto-2-propanol, 8-Mercapto-1-octanol, l'acide thiolactique, l'acide thioglycolique, l'acide mercapto-3-propionique, l'acide 11-mercaptoundecanoïque, le polyéthylène glycol dithiol, le 3-Mercaptopropionitrile, le 1,3-Propanedithiol, le 4-Cyano-1-butanethiol, le 3-Chloro-1-propanethiol, le 1-Thio-β-D-glucose tetraacetate ; et
- Les thiols pouvant être obtenus à partir de la réduction de disulfide, tel que le phenyldisulfide, le furfuryl disulfide.

[0197] A titre d'amorceur on peut citer par exemple : peroxy-2-ethylhexanoate de tert-butyle, perpivalate de cumine, peroxyaurate de tert-butyle, peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, peroxyde d'octanoyle, peroxyde de di-tert-butyl, peroxyde de tert-butylcumyle, peroxyde de dicumyl, 2,2'-azobis isobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, 1,4-bis(tert-butylperoxycarbonyl)cyclohexane, 2,2-bis(tert-butylperoxy)octane, 4,4-bis(tert-butylperoxy)valérate de n-butyl, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane,

2,5-diméthyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, diperoxy isophthalate de di-tert-butyle, 2,2-bis(4,4-di-tert-butylperoxycyclohexyl)propane, peroxy- α -méthylsuccinate de di-tert-butyle, peroxydiméthylglutarate de di-tert-butyle, peroxyhexahydroterephthalate de di-tert-butyle, peroxyazelate de di-tert-butyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(tertbutylperoxy)hexane, diethylene glycol bis(tert-butylperoxycarbonate), peroxytrimethyladipate de di-tert-butyle, tris(tertbutylperoxy) triazine, vinyltris(tert-butylperoxy)silane phénouthiazine, tétracène, pérylène, anthracène, diphényl-9-10-anthracène, thioxanthone, benzophénone, acétophénone, xanthone, fluorénone, anthraquinone, 9, 10-diméthylantracène, 2-éthyl-9, 10-diméthylxanthracène, 2, 6-diméthyl- naphtalène, 2, 5-diphényl-1-34-oxadiazole, xanthopinacol, 1, 2-benzanthracène, 9- nitro-anthracène. Chacun de ces amorceurs peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres.

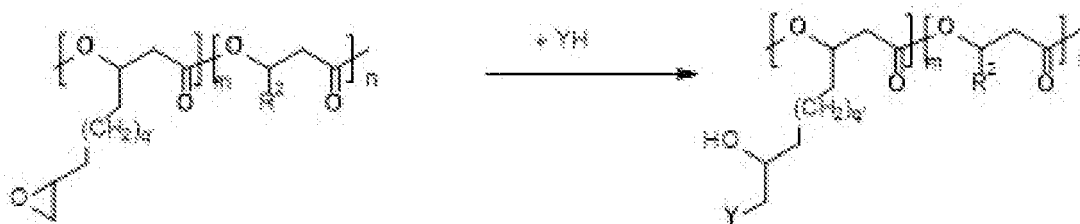
- [0198] Les réactions chimiques mentionnées précédemment sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer les documents suivants : Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec du polyéthylène glycol dithiol : 10.1021/acs.biomac.9b00479 ; *Biomacromolecules*, 19, 3536– 3548 (2018) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec de mercaptohexanol : 10.1021/acs.biomac.8b01257 ; *Biomacromolecules* , 20, 2, 645–652 (2019) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec Hydroxy-, Cinnamic Acid-, Sulfate-, and Zosteric Acid: 10.1021/bm049962e ; *Biomacromolecules*, 5, 4, 1452–1456 (2004) ; Addition radicalaire de Methacrylate de méthyle sur un PHOUn : 10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2281::AID-MACP2281>3.0.CO;2-9 ; *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 202, 11, 2281-2286 (2001) ; Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec un polysilsesquioxane (POSS) : 10.1016/j.polymer.2005.04.020 ; *Polymer* Vol. 46, 14, 5025-5031 (2005) ; Greffage de thio-beta-glucose sur les chaînes latérales insaturées : 1022-1336/99/0202-0091\$17.50+.50/0 ; *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 91–94 (1999)
- [0199] Et/ou
- [0200] B) par des réactions d'oxydation ménagées ou non, par exemple avec des permanganates d'agent alcalin concentré ou dilué, ou l'ozonolyse, l'oxydation en présence de réducteur, et permettent d'obtenir de nouveaux matériaux possédant en position terminale des chaînes latérales des groupes hydroxy, époxyde ou carboxy.
- [0201] Les réactions chimiques mentionnées précédemment sont connues par l'homme du métier. On peut notamment citer les documents suivants : 10.1021/bm049337 ; *Biomacromolecules* , vol. 6, 2, 891–896 (2005) ; 10.1016/S0032-3861(99)00347-X ; *Polymer* , vol. 41, 5, 1703-1709 (2000) ; 10.1021/ma9714528 et 10.1016/S1381-5148(97)00024-2 ; *Macromolecules*, 23, 15, 3705–3707 (1990) ;

10.1016/S0032-3861(01)00692-9 ; *Polymer*, vol 43, 4, 1095-1101 (2002) ;
 10.1016/S0032-3861(99)00347-X ; *Polymer*, vol 41, 5, 1703-1709 (2000) ; et
 10.1021/bm025728h ; *Biomacromolecules* , vol 4, 2, 193–195 (2003).

[0202] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de co-
 polymère PHA à chaîne hydrocarbonée avec un groupe époxyde selon le schéma 2
 suivant :

[0203] [Chem. 9] :

[0204]



[0205] Schéma 2 dans lequel Y, m, n, q', et R² sont tel que définis dans le schéma 1.

[0206] La structure époxydée peut être obtenue par méthode classique connue par l'homme du métier, qu'ils soient par procédés biotechnologiques, ou par voie chimique telle que l'oxydation d'insaturation comme mentionné précédemment. Le ou les groupes peroxydes peuvent réagir avec des acides carboxyliques, des anhydrides maléiques, des amines, des alcools, des thiols, des isocyanates, tous ces réactifs comportant au moins une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, saturée ou insaturée, ou porté par un oligomère ou polymère en particulier les (poly)saccharide aminés tel que des composés dérivés du chitosan et (poly)sil(ox)anes ; le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane, l'acide 3-(triméthoxysilyl)propylcarbamique, la diéthanolamine, le 3-mercaptopropylpropanesulfonate de sels alcalin ou alcalino terreux tel que de sodium.. Les groupes époxydes peuvent également réagir avec l'eau.

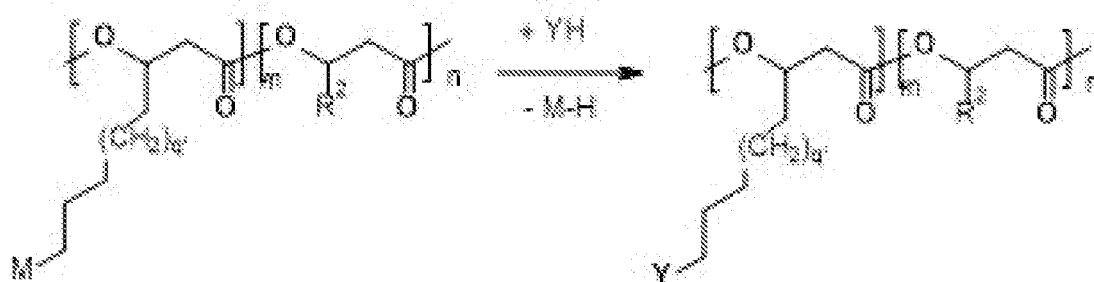
[0207] On peut notamment citer les documents suivants :

- Préparation de PHA portant des charges à partir de diéthanolamine :
 10.1021/bm8005616, *Biomacromolecules* , vol 9, 8, 2091–2096 (2008) ;
- Préparation de PHA portant des charges à partir de
 3-mercaptopropylpropanesulfonate de sodium : 10.1021/acs.biomac.9b00870
Biomacromolecules , vol 20, 9, 3324–3332 (2019);
- Préparation de PHA comportant un motif époxyde natif:
 10.1016/S1381-5148(97)00024-2) ; *Reactive and Functional Polymers*, vol
 34, 1, 65-77 (1997)

[0208] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de co-
 polymère PHA à chaîne hydrocarbonée à groupe nucléofuge selon le schéma 3
 suivant :

[0209] [Chem. 10] :

[0210]

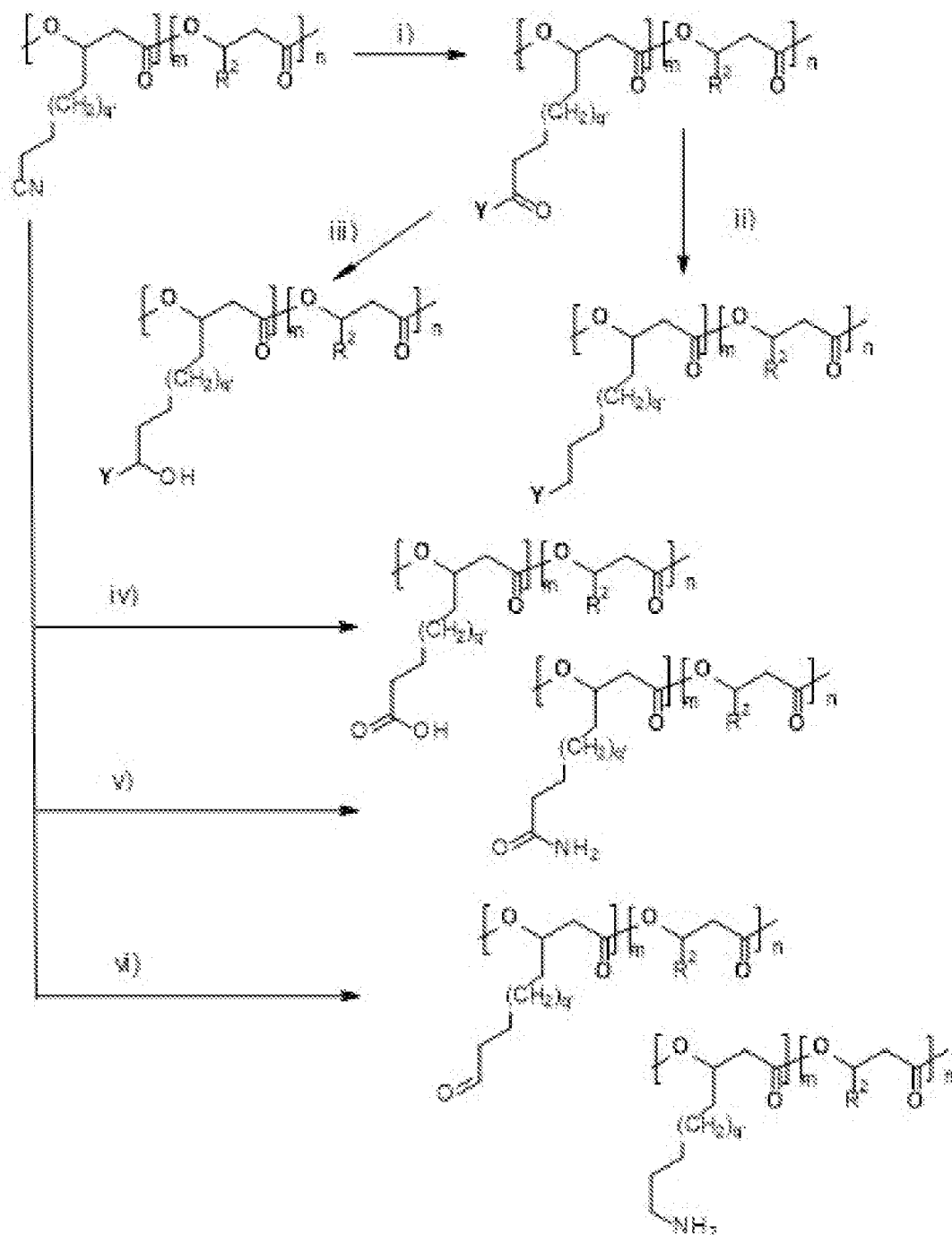


[0211] Schéma 3 dans lequel Y, m, n, q', et R² sont tel que définis dans le schéma 1. M correspond à un groupe nucléofuge, organique ou inorganique, qui peut être substitué par un groupe nucléophile de préférence ledit nucléophile est un hétéroatome électrodonneur par effet +I et/ou +M tel que O, S, ou N. De préférence le nucléofuge M est choisi parmi les atomes d'halogène tel que Br, et les groupes mesylate, tosylate ou triflate. Il s'agit de réaction connue de l'homme du métier. On peut citer par exemple le document suivant 10.1016/j.ijbiomac.2016.11.118, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 95, 796-808 (2017).

[0212] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée avec un groupe cyano selon le schéma 4 suivant :

[0213] [Chem. 11] :

:



[0214] Schéma 4 dans lequel Y , m , n , q' , Y et R^2 sont tels que définis dans le schéma 1.

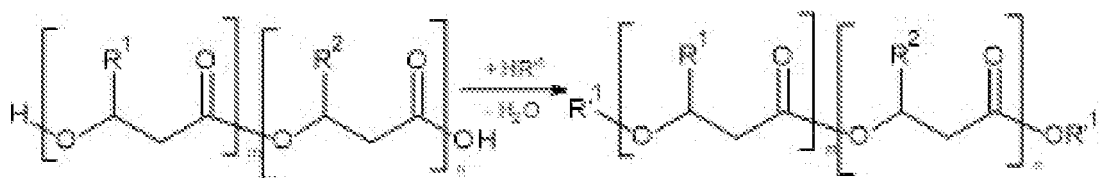
[0215] Dans une première étape i) le copolymère PHA à chaîne latérale à groupe cyano ou nitrile réagit avec un composé organoalcalin ou organomagnésien $Y-MgHal$, $Y-Li$, ou $Y-Na$, suivie d'une hydrolyse pour conduire au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffée avec une fonction cétonique. La fonction cétone peut être changée en thiocétone par thionation par exemple avec S_8 en présence d'amine, ou avec le réactif de Lawesson. Ce dernier après réduction totale ii) (par exemple par réduction de Clemmensen) conduit au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffé par un

groupe alkylène. Ou alors ce dernier peut être réduit de façon ménagée iii) par réducteur classique pour conduire au copolymère PHA à chaîne latérale à groupe Y greffé par un groupe hydroxyalkylène. Le groupe cyano du copolymère PHA de départ peut réagir avec de l'eau après hydratation v) pour conduire au dérivé amide, après hydrolyse iv) au dérivé carboxy. Le groupe cyano du copolymère PHA de départ peut également après réduction vi) conduire au dérivé aminé ou au dérivé cétonique. Les copolymères PHA à chaîne hydrocarbonée latérale à fonction nitrile sont préparés par méthodes classiques connues par l'homme du métier. On peut par exemple citer le document : 10.1016/0378-1097(92)90311-B, *FEMS Microbiology Letters*, vol. 103, 2-4, 207-214 (1992).

[0216] Exemple de fonctionnalisation de copolymères PHA selon l'invention à partir de copolymère PHA à chaîne hydrocarbonée en bout de chaîne selon le schéma 5 suivant :

[0217] [Chem. 12] :

[0218]



[0219] Schéma 5 dans lequel R^1 , R^2 , m , n et Y sont tels que définis précédemment, et R'^1 représente une chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C_1-C_{20}) alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C_2-C_{20}) alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C_2-C_{20}) alkynyle, linéaire ou ramifié, iii) de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ; ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) $(di)(C_1-C_4)(alkyl)amino$, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide $-C(O)-N(R_a)_2$ ou $-C(S)-N(R_a)_2$, f) cyano, g) iso(thio)cyanate, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que ceux issus d'azurants optiques, ou les chromophores issus de filtres UVA et/ou UVB, les actifs anti-âges.

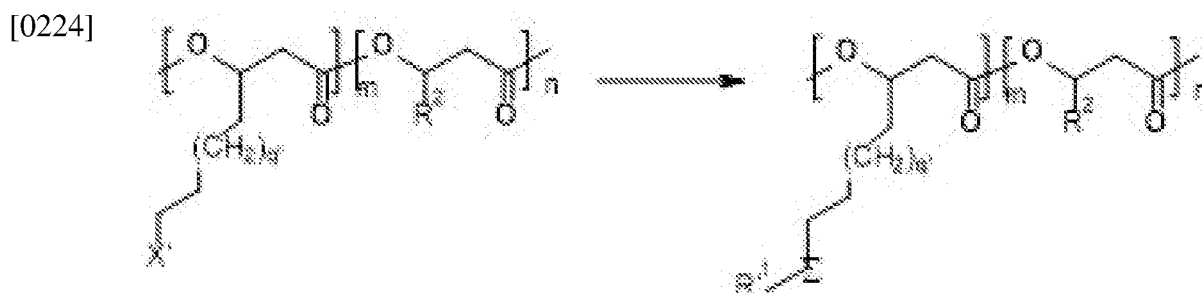
[0220] Ces greffages en bout de chaîne sont connus sur les polymères PHA par l'homme du métier. On peut citer par exemple les documents suivants :

- Préparation d'oligomères de PHAs par dégradation thermique :
10.1021/bm0156274 ; *Biomacromolecules* , vol 3, 1, 219–224 (2002) ;
- Préparation d'oligomères de PHAs par transestérification :
10.1021/ma011420r, *Macromolecules* , vol 35, 3, 684–689 (2002) ;
- Préparation d'oligomères de PHAs par
hydrolyse : 10.1016/0032-3861(94)90590-8 *Polymer* vol 35, 19, 4156-4162 (1994) ;

- Préparation d'oligomères de PHAs par méthanolyse : 10.1021/bm060981t, *Biomacromolecules*, vol 8, 4, 1255–1265 (2007) ;
- [0221] On peut également citer d'autres méthodes connues de l'homme du métier :
 - Synthèse et caractérisation de PHA greffé avec de l'acide ascorbique : 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.052 ; *International journal of biological macromolecules*, vol 123: 7 (2019) ;
 - Préparation de copolymères PHB-b-PHO par polycondensation avec du divinyl adipate catalysée par une lipase : 10.1021/bm9011634, *Biomacromolecules*, vol 10, 12, 3176–3181 (2009) ;
 - Synthèse de copolymères PHB-b-PHO couplés par une jonction diisocyanate : 10.1021/ma012223v ; *Macromolecules*, vol 35, 13, 4946–4950 (2002) ;
 - Préparation d'oligomères de PHO sur du chitosan par condensation entre l'extrémité acide carboxylique du PHO et les fonctions amines du chitosan : 10.1002/app.24276 ; *Journal of Applied Polymer Science*, vol 103, 1, (2006) ;
 - Transestérification des PHAs par l'alcool propargylique afin de produire des oligomères de PHAs modifiables par chimie « click » : 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.12.005 ; *Reactive and Functional Polymers*, vol 72, 2, , 160-167 (2012) ;
 - Préparation de copolymère PHO-b-PCL : 10.1002/mabi.200400104 ; *Macromolecular Bioscience*, vol 4, 11 (2004) ;
 - Préparation de copolymère PHO-b-PEG : 10.1002/macp.201000562 ; *Macromolecular Chemistry and Physics* ; vol 212, 3, (2010) ;
 - Epoxydation d'insaturation en bout de chaîne et greffage d'acide en bout de chaîne : 10.14314/polimery.2017.317 ; *Polimery*, vol 62, 4, 317-322 (2017) ;
 - Greffage de motif organosiloxane en bout de chaîne sur PHA : 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.008 ; *Reactive and Functional Polymers*, vol 84, 53-59 (2014).

[0222] L'ensemble des copolymère PHA greffé de l'invention décrits précédemment, selon le schéma 6 :

[0223] [Chem. 13] :



[0225] Schéma 6 dans lequel R¹, R², m, n et Y sont tels que définis précédemment, et

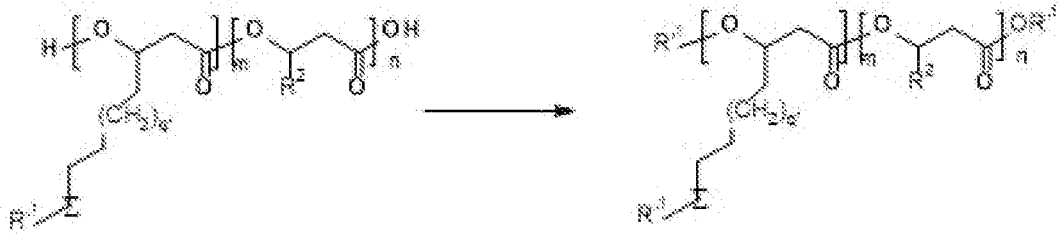
- [0226] **X'** représente un atome ou groupe réactif susceptible de réagir avec un atome ou groupe électrophile E ou nucléophile Nu pour créer une liaison covalente Σ si X' est un groupe électrophile ou nucléofuge alors il peut réagir avec un réactif R'^1 - Nu, si X' est un groupe nucléophile Nu alors il peut réagir avec R'^1 - E pour créer une liaison covalente Σ ;
- [0227] A titre d'exemple, les liaisons covalentes ou groupement de liaison Σ pouvant être générées sont répertoriées dans le tableau ci-dessous à partir de condensation d'électrophiles avec des nucléophiles :
- [0228] [Tableau. 1] :

Electrophiles E	Nucléophiles Nu	Liaisons covalentes Σ
Esters activés*	Amines	Carboxamides
Azotures d'acyles**	Amines	Carboxamides
Halogénures d'acyles	Amines	Carboxamides
Halogénures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Alcools	Esters
Cyanures d'acyles	Amines	Carboxamides
Halogénures d'alkyles	Amines	Alkylamines
Halogénures d'alkyles	Acides carboxyliques	Esters
Halogénures d'alkyles	Thiols	Thioesters
Halogénures d'alkyles	Alcools	Ethers
Acides sulfoniques et leurs sels	Thiols	Thioéthers
Acides sulfoniques et leurs sels	Acides carboxyliques	Esters
Acides sulfoniques et leurs sels	Alcools	Ethers
Anhydrides	Alcools	Esters
Anhydrides	Amines	Carboxamides
Halogénures d'aryles	Thiols	Thioéthers
Halogénures d'aryles	Amines	Arylamines

[0229] Il est également possible à partir d'un PHA fonctionnalisé en chaîne latérale de réaliser le greffage en bout de chaîne dans un second temps tel que décrit dans le schéma 7. La réciproque est vraie également, où le greffage en bout de chaîne est réalisable dans un premier temps, puis la fonctionnalisation de chaîne latérale pendant fonctionnalisable s'effectue dans un deuxième temps.

[0230] [Chem. 14] :

[0231]



[0232] Schéma 7 dans lequel R¹, R², m, n et Y sont tels que définis précédemment, et

[0233] Toutes ces réactions chimiques sont connues par l'homme du métier. On peut citer par exemple les documents suivants :

- Synthèse et préparation de PHAs modifiés par thiol-ène, puis réaction sur nouvelle fonction greffée : 10.1021/ma0304426 ; *Macromolecules* , vol 37, 2, 385–389 (2004) ;
- Greffage de PEG et de PLA sur de PHAs fonctionnalisés avec des acides : 10.1002/marc.200900803 et 10.1002/mabi.200390033 ;
- Synthèse et préparation de PHAs modifiés avec du polyéthylène glycol dithiol : 10.1021/acs.biomac.9b00479.

b) La ou les huiles volatiles

[0234] La composition C1 ou C'1 selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles volatiles.

[0235] Au sens de la présente invention, par « huile » on désigne un composé liquide à 25 °C et pression atmosphérique (1.013.10⁵ Pa), non miscible à l'eau.

[0236] Par « non miscible », on entend que le mélange de la même quantité d'eau et d'huile, après agitation, ne conduit pas à une solution stable ne comprenant qu'une seule phase, dans les conditions de température et de pression précitées. L'observation est faite à l'œil ou au moyen d'un microscope à contraste de phase si nécessaire, sur 100 g de mélange obtenu après une agitation Rayneri suffisante pour faire apparaître un vortex au sein du mélange (à titre indicatif 200 à 1000 tr/min) ; le mélange résultant étant laissé au repos, dans un flacon fermé, pendant 24 heures à température ambiante avant observation.

[0237] Par « huile volatile », on entend une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et à pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et à pression atmosphérique, en particulier, ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300 mm Hg), et de préférence, allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300

Pa (0,01 à 10 mm Hg).

[0238] Au sens de la présente invention, on entend par « huile non volatile », une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa.

[0239] Selon une mode de réalisation de l'invention, les huiles volatiles sont telles que les points éclair sont inférieurs à 120 °C et la pression de vapeur est inférieure à 5 Pa, plus particulièrement dont le point éclair est inférieur à 90 °C et la pression de vapeur est supérieure à 1 Pa, encore plus préférentiellement dont le point éclair est inférieur ou égal à 60 °C et la pression de vapeur est supérieure à 5 Pa et plus préférentiellement encore dont le point éclair est inférieur à 60 °C et la pression de vapeur est supérieure à 100 Pa.

[0240] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. Une huile hydrocarbonée ne comprend donc par conséquent pas d'atome de silicium ni de fluor.

[0241] Par « huile siliconée », on désigne une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O, et plus particulièrement un organopolysiloxane.

[0242] Par « huile fluorée », on désigne une huile comprenant au moins un atome de fluor.

[0243] Par « huile hydrocarbonée apolaire » on entend une huile hydrocarbonée ne comprenant que des atomes de carbone et d'hydrogène, de préférence non aromatique (appelée aussi hydrocarbure).

[0244] Par « huile hydrocarbonée polaire » on désigne des huiles hydrocarbonées comprenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique

[0245] Par « huile hydrocarbonée polaire » on désigne des huiles hydrocarbonées comprenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique

[0246] *Huiles volatiles hydrocarbonées ou siliconées*

[0247] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles volatiles b) sont des huiles hydrocarbonées volatiles telles que :

[0248] * les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :

[0249] - les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) telles que les C₈-C₉ Isoparaffin, C₁₃-C₁₆ Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), par exemple commercialisé par INEOS, plus préférentiellement l'isododécane ;

[0250] - les alcanes linéaires par exemple en C₆-C₁₆, seuls ou en mélanges, par exemple tels

que l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines comme, ou le *n*-dodécane (C12) et le *n*-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de *n*-undécane (C11) et de *n*-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges ainsi que les mélanges de *n*-undécane (C11) et de *n*-tridécane (C13) Cetiol Ultimate® de la société BASF ;

- [0251] - les alcanes cycliques, non aromatiques, en C₅-C₁₂ volatiles ;
- [0252] * les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate de méthyle, d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de *n*-butyle ou l'acétate d'isobutyle par exemple vendus par SOLVAY, DOW ou OXEA ;
- [0253] * les huiles hydrocarbonées carbonate volatiles de structure R'₁-O-C(O)-O-R'₂ dans laquelle R'₁ et R'₂ désignent indépendamment un groupe alkyle en C₄-C₈ linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C₄-C₈. Il peut être préférable que R₁ et R₂ soient identiques. De préférence R'₁ et R'₂ désignent un radical alkyle linéaire butyle, un groupe pentyle. Avantageusement, l'huile d'éther est choisie parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
- [0254] * les huiles éthers volatiles de formule R₁-O-R₂ dans laquelle R₁ et R₂ désignent indépendamment un groupe alkyle en C₄-C₈ linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C₄-C₈. Il est préférable que R₁ et R₂ soient identiques.
- [0255] Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe butyle, un groupe pentyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1-méthylpropyle, un groupe 2-méthylpropyle, un groupe *t*-butyle, un groupe 1,1-diméthylpropyle. Avantageusement, l'huile d'éther est choisie parmi le dicaprylyléther, le dicapryliléther, tout particulièrement l'éther de dicaprylyle.
- [0256] La ou les huiles hydrocarbonées volatiles sont notamment choisies parmi les alcanes et en C₆-C₁₆ et en particulier les alcanes comme le dodécane, le tétradécane, l'isohexadécane, les mélanges de undécane et de tridécane, et les isoparaffines telles que C₁₃-C₁₆ Isoparaffin.
- [0257] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la ou les huiles volatiles b) sont des huiles hydrocarbonées, linéaires ou ramifiées, qui sont volatiles notamment choisies parmi l'undécane, le décane, le dodécane, l'isododécane, l'isohexadécane, le tridécane, le tétradécane et leur mélange, de préférence comprenant de l'isododécane et/ou un mélange d'undécane et de tridécane.
- [0258] Particulièrement la ou les huiles volatiles b) de l'invention sont un mélange d'alcanes en C₉-C₁₂, de préférence d'origine naturelle, dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C₉-C₁₂. Ce mélange est notamment connu sous le nom INCI C9-C12 ALCANE, CAS 68608-12-8,

VEGELIGHT SILK® commercialisé par BioSynthIs.

- [0259] Selon un mode de réalisation de l'invention, la ou les huiles volatiles b) sont des huiles siliconées comprenant en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles siliconées comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.
- [0260] Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadimethylsiloxane, la dodécamethylpentasiloxane, la cyclohexadimethylsiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.
- [0261] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées volatiles ayant de 8 à 16 atomes de carbone, les huiles siliconées volatiles et leurs mélanges, tel que le Cetiol Ultimate® de la société BASF.
- [0262] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi les alcanes en C₈-C₁₆ de préférence ramifiés et de préférence l'isododécane.
- [0263] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi alcanes en C₈-C₁₆ de préférence linéaires, et plus préférentiellement sont choisis parmi les alcanes en C₉-C₁₂ tel le dodécane, que INCI C9-C12 ALCANE, CAS 68608-12-8, VEGELIGHT SILK® commercialisé par BioSynthIs, ou un mélange d'undécane et de tridécane.
- [0264] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi les alcanes C₈-C₁₆ linéaires ou ramifiés, de préférence les mélanges d'alcanes C₈-C₁₆ linéaires et d'alcanes C₈-C₁₆ ramifiés, de préférence ledit mélange contenant au moins de l'isododécane ou VEGELIGHT SILK® ou un mélange d'undécane et de tridécane.
- [0265] Selon un mode de réalisation la ou les huiles volatiles b) comprennent au moins une huile siliconée telle que définie ci-dessus, de préférence choisie parmi le dodecamethylpentasiloxane tel que la référence DM-FLUID-2cs commercialisée par SHIN-ETSU ou le cyclohexadimethylsiloxane tel que la référence XIAMETER PMX-0246 CYCLOHEXASILOXANE commecialisée par DOW CHEMICAL,
- [0266] De préférence lorsque la ou les huiles volatiles b) sont un mélange d'au moins une huile hydrocarbonée volatile et d'au moins une huile siliconée volatile, la quantité d'huile siliconée est inférieure à 30%, de préférence inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10% par rapport à la masse totale de la composition.
- [0267] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la quantité en huile volatile b) est comprise entre 5 % et 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement entre 20 % et 90 % en poids, préférentiellement entre 50 % et 85

%, mieux entre 60 % et 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0268] *c) La ou les huiles non volatiles*

[0269] La composition C1 ou C'1 comprend en outre une ou plusieurs huiles non volatiles.

[0270] Par « huile non volatile », on entend une huile dont la pression de vapeur à 25°C et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 2,66 Pa, plus particulièrement inférieure à 0,13 Pa. A titre d'exemple, la pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur de l'huile (norme OCDE 104).

[0271] La ou les huiles non volatiles de l'invention sont d'origine naturelle ou synthétique, de préférence naturelle.

[0272] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition C1 ou C'1 comprend une ou plusieurs huiles non volatiles.

[0273] Parmi les huiles non volatiles, on peut citer :

[0274] * les huiles fluorées non volatiles pouvant notamment être choisies parmi les polyéthers fluorés, ainsi que parmi les huiles fluorosiliconées, les silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752 ;

[0275] * les huiles siliconées non volatiles peuvent notamment être choisies parmi les silicones non volatiles de noms INCI suivants : diméthicone, diméthiconol, triméthyl pentaphenyl trisiloxane, tétraméthyl tétraphenyl trisiloxane, diphenyl diméthicone, triméthylsiloxylphenyl diméthicone, phenyltriméthicone, diphenylsiloxyl phenyl triméthicone ; ainsi que leurs mélanges.

[0276] Ces produits sont notamment commercialisés sous les dénominations PH-1555 HRI Cosmetic Fluid (Triméthyl Pentaphenyl Trisiloxane), Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid (Phenyltriméthicone) par Dow Corning ; les Diphenyl Diméthicone telles que les produits KF-54, KF54HV, KF-50-300CS, KF-53 d, KF-50-100CS ou la Diphenylsiloxyl Phenyl Triméthicone KF56 A commercialisées par Shin Etsu, commercialisés par Shin Etsu ; les produits Belsil PDM 1000, Belsil PDM 20 commercialisés par Wacker Chemie (Triméthylsiloxyl Phenyl Diméthicone), seules ou en mélanges ;

[0277] * les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires pouvant notamment être choisies parmi des composés linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique telles que par exemple : i) l'huile de paraffine, ii) le squalane tel que la référence NEOSSANCE SQUALANE commercialisée par AMYRIS, l'isoeicosane, iii) les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, particulièrement en C₁₄-C₃₀, plus particulièrement en C₁₅-C₂₈, tels que les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : (C₁₅-C₁₉)alkane, (C₁₈-C₂₁)Alkane, (C₂₁-C₂₈)alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal 60, Gemseal 120 commercialisés par Total, Emogreen L19 commercialisé par SEPPIC, Emogreen L15 commercialisé par SEPPIC, iv) les polybutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des produits de la gamme Indopol commer-

cialisés par la société INEOS Oligomers, les produits de nom INCI HY-DROGENATED POLYISOBUTENE ; v) les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® commercialisés par la société NIPPON OIL FATS, vi) les polydécènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des composés non volatiles de la gamme PURESYN® commercialisée par la société Exxonmobil), vii) les copolymères décène/butène, les copolymères butène/isobutène et viii) leurs mélanges ;

[0278] * les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires pouvant être choisies parmi :

[0279] i) les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C_{10} - C_{26} , de préférence les mono-alcools. Avantagusement, les alcools en C_{10} - C_{26} sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone ; de préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, comme notamment l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges ;

[0280] ii) les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C_4 à C_{36} , et notamment de C_{18} à C_{36} , ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; à titre d'exemples, on peut notamment citer les triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique ; les huiles végétales comme les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de noyaux d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, d'arachide, de coco, d'argan, de passiflore, de kaya ; la fraction liquide du beurre de karité, et la fraction liquide du beurre de cacao ; ainsi que leurs mélanges ;

[0281] iii) les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule $R-C(O)-OR'$ dans laquelle $R-C(O)-O-$ représente le reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol ; le nombre total d'atomes de carbone étant avantagusement d'au moins 10. A titre d'exemple de tels esters, on peut citer par exemple, l'isoamyl laurate, l'octanoate de cétostéaryle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'heptanoate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, le coco caprylate

- caprate, l'octanoate de tridécyle, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate, le myristyl myristate ;
- [0282] iv) les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;
- [0283] v) les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C_{12} - C_{15} , le 2-phényl éthyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate ;
- [0284] vi) les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle ;
- [0285] vii) les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C_{24} - C_{28} tels que le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;
- [0286] viii) les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux de nom INCI dilinoleic acid / butanediol copolymer, dilinoleic acid / propanediol copolymer ; les polyesters obtenus par condensation de dimère d'acide gras et de dimer diol comme le dimer dilinoleyl dimer dilinoleate ;
- [0287] ix) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;
- [0288] x) les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate ;
- [0289] xi) les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que le copolymère vinylpyrrolidone/ 1-hexadecene (nom INCI) ; et
- [0290] xii) leurs mélanges ;
- [0291] * les huiles carbonates non volatiles peuvent être choisies parmi les carbonates de formule $R_8-O-C(O)-O-R_9$, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C_4 à C_{12} , et préférentiellement de C_6 à C_{10} , linéaire ou ramifiée ; les huiles carbonates peuvent être le dicaprylyl carbonate (ou dioctyle carbonate), commercialisé sous la dénomination Cetiol CC® par la société BASF, le di(ethyl-2-hexyl) carbonate, commercialisé sous la dénomination TEGOSOFT DEC® par la société Evonik, le dipropylheptyle carbonate (Cetiol 4 AII de chez BASF), le dibutyle carbonate ; le di-neopentyl carbonate ; dipentyl carbonate ; di neoheptyl carbonate ; di-heptyl carbonate ; di-isononyl carbonate ; ou di-nonyl carbonate ; et de préférence de

dioctyle carbonate ;

[0292] * les huiles appelées huile éther non volatiles de formule R_1-O-R_2 dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_6-C_{24} linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_6-C_{18} , et de manière préférée un groupe alkyle en C_8-C_{12} . Il peut être préférable que R_1 et R_2 soient identiques. Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle, un groupe dodécyle, un groupe tridécyle, un groupe tétradécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle, un groupe octadécyle, un groupe nonadécyle, un groupe éicosyle, un groupe béhényle, un groupe docosyle, un groupe tricosyle et un groupe tétracosyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1,1-diméthylpropyle, un groupe 3-méthylhexyle, un groupe 5-méthylhexyle, un groupe éthylhexyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe 5-méthyl-octyle, un groupe 1-éthylhexyle, un groupe 1-butylpentyle, un groupe 2-butyl-octyle, un groupe isotridécyle, un groupe 2-pentyl-nonyle, un groupe 2-hexyl-décyle, un groupe isostéaryle, un groupe 2-heptyl-undécyle, un groupe 2-octyl-dodécyle, un groupe 1,3-diméthylbutyle, un groupe 1- (1-méthyléthyle)-2-méthylpropyle, un groupe 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, un groupe 3,5,5-triméthylhexyle, un groupe 1- (2-méthylpropyl) -3-méthylbutyle, un groupe 3,7-diméthyl-octyle, et un groupe 2- (1,3,3-triméthylbutyl) - 5,7,7-triméthyl-octyle. Comme groupe alkyle cyclique, on peut citer un groupe cyclohexyle, un groupe 3-méthylcyclohexyle et un groupe 3,3,5-triméthylcyclohexyle., le dilauryl-éther, le diisostéaryl-éther, le dioctyl-éther, le nonylphényl-éther, le dodécyl diméthylbutyl-éther, le cétyl diméthylbutyl-éther, le cétyl isobutyl ether et leurs mélanges. Parmi les huiles éthers non volatiles on peut citer le le dicaprylyl ether, tel que la référence CETIOL OE commercialisée par BASF.

[0293] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles non volatiles c) sont choisies parmi les huiles siliconées non volatiles, les huiles hydrocarbonnées non volatiles, les huiles hydrocarbonnées polaires telles que définies précédemment, et leurs mélanges de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonnées non volatiles, les huiles hydrocarbonnées polaires telles que définies précédemment et leurs mélanges.

[0294] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonnées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule $R-C(O)-OR'$ dans laquelle $R-C(O)-O$ représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol tels que définis précédemment, plus préférentiellement choisies parmi l'isoamyl laurate, le myristate d'isopropyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néo-

pentanoate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle, le coco caprylate caprate et leurs mélanges et encore mieux désignent l'isononanoate d'isononyle.

- [0295] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C₁₀-C₂₆, de préférence les mono-alcools, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone tels que décrits précédemment, en particulier choisis parmi l'alcool oléique, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol tel que la référence EUTANOL G commercialisée par BASF et leurs mélanges.
- [0296] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C₄ à C₃₆, et notamment de C₈ à C₃₆, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées telles que décrites précédemment, de préférence choisies parmi les triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique et leurs mélanges et en plus préférentiellement les triglycérides d'acides caprylique/caprique tels que la référence PALMESTER 3585 commercialisée par KLK OLEO.
- [0297] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires telles que décrites précédemment de préférence choisies parmi les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en C₁₅-C₂₈, les poly(iso)butènes, hydrogénés ou non, et leurs mélanges.
- [0298] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires choisies parmi les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C₁₅-C₁₉ Alkane, C₁₈-C₂₁ Alkane, C₂₁-C₂₈ Alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal 60, Gemseal 120 commercialisés par Total, Emogreen L19 commercialisé par SEPPIC, Emogreen L15 commercialisé par SEPPIC, les produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE, et leurs mélanges.
- [0299] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi l'isoamyl laurate, le myristate d'isopropyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle, l'alcool oléique, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol, les triglycérides d'acides caprylique/caprique, les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C₁₅-C₁₉ Alkane, C₁₈-C₂₁ Alkane, C₂₁-C₂₈ Alkane, comme par

exemple les produits Gemseal 40, Gemseal, les produits de nom INCI HY-DROGENATED POLYISOBUTENE , et leurs mélanges, plus particulièrement choisis parmi produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE , les mélanges de nom INCI C₁₅-C₁₉ Alkane comme Emogreen L15 commercialisé par SEPPIC, l'isononanoate d'isononyle.

[0300] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) consistent en une ou plusieurs huiles hydrocarbonées non volatiles polaires ou apolaires telles que définies précédemment.

[0301] De préférence la ou les huile(s) non volatile(s) de l'invention est(sont) choisie(s) parmi : les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® ; les mélanges de C₁₅-C₁₉ Alkane, et parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule R-C(O)-OR' dans laquelle R-C(O)-O représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tels que définis précédemment notamment l'isononanoate d'isononyle.

[0302] Selon un mode de réalisation la ou les huiles non volatiles c) comprennent au moins une huile siliconée telle que définie ci-dessus, de préférence choisie parmi les diméthicones, telles que le grade BELSIL DM 5 PLUS DIMETHICONE commercialisé par Wacker, la référence DOWSIL SH 200 C FLUID 10 CST commercialisée par DOW CHEMILCAL ou la référence XIAMETER PMX-200 SILICONE FLUID 1000 CST commercialisée par DOW CHEMICAL, ou les PHENYL TRIMETHICONE telles que la référence DOWSIL SH 556 FLUID commercialisée par DOW CHEMICAL.

[0303] De préférence lorsque la ou les huiles non volatiles c) sont un mélange d'au moins une huile hydrocarbonée non volatile de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles apolaires et les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires avec au moins une huile siliconée volatile, la quantité d'huile siliconée est inférieure à 30%, de préférence inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10% par rapport à la masse totale de la composition.

[0304] Selon une forme particulière de l'invention, la ou les huiles non volatiles c) sont présentes dans la composition C1 ou C'1 à raison de 0,1 % et 15 %, de préférence 0,12 % à 12%, plus préférentiellement entre 0,15 % et 10 %, encore plus préférentiellement entre 0,2 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0305] Le rapport massique entre la ou les huiles volatiles b) et la ou les huiles non volatiles c) est non nul et inférieur ou égal à 900, de préférence inférieur à 900.

[0306] Par « rapport massique » ou rapport pondéral noté R on entend le rapport de la somme des masses d'huile(s) non volatile(s) (S huile(s) non volatile(s) (HV)) sur la somme des masses d'huile(s) volatile(s) (S somme d'huile(s) volatile(s) (HNV)) cor-

respondant à l'équation mathématique à respecter $R = [S\text{ HV}]/[S\text{ HNV}]$.

- [0307] En outre ledit rapport massique R doit respecter l'inéquation suivante $0 < R \leq 900$ mieux $0 < R < 900$, particulièrement $1 < R \leq 800$ mieux $1 < R < 800$; plus particulièrement $2 < R \leq 700$ mieux $2 < R < 700$; préférentiellement $3 < R \leq 600$ mieux $3 < R < 600$; plus préférentiellement $3,5 < R \leq 600$ mieux $3,5 < R < 600$; encore plus préférentiellement $4 < R \leq 500$ mieux $4 < R < 500$; de façon plus avantageuse $4,5 < R \leq 400$ mieux $4,5 < R < 400$.
- [0308] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre la ou les huiles volatiles b) et la ou les huiles non volatiles c) est non nul et inférieur à 800, de préférence inférieur à 700, plus préférentiellement inférieur à 600, notamment inférieur à 500 et encore plus préférentiellement inférieur à 400.
- [0309] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre la ou les huiles volatiles b) et la ou les huiles non volatiles c) est supérieur à zéro, de préférence supérieur à 0,01, plus préférentiellement supérieur à 0,5, encore plus préférentiellement supérieur à 1, de façon encore plus préférée supérieur à 2, tout particulièrement supérieur à 2,5 et encore plus préférentiellement supérieur à 3 en particulier supérieur à 4.
- [0310] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre la ou les huiles volatiles b) et la ou les huiles non volatiles c) est compris entre 4 et 200, notamment entre 4,5 et 300.
- [0311] Selon un mode de réalisation, le rapport massique entre la ou les huiles volatiles b) et la ou les huiles non volatiles c) est de préférence compris entre 3 et 800, notamment compris entre 3 et 700, plus particulièrement compris entre 3,5 et 600, encore plus préférentiellement compris entre 3,7 et 500 tel que compris entre 3,8 et 400, de façon encore plus préférée compris entre 3,9 et 300, encore plus préférentiellement compris entre 4 et 200.
- [0312] *La ou les cires*
- [0313] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend une ou plusieurs cires.
- [0314] Par « *cire* » on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.
- [0315] En particulier, la ou les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C, et en particulier supérieur ou égal à 55 °C.
- [0316] La composition selon l'invention C1 ou C1' comprend de préférence une teneur en cire(s) allant de 0,5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 1% à 20 %, plus particulièrement de 2% à 15 %.
- [0317] Selon une forme particulière de l'invention, la composition de l'invention est solide en particulier anhydre. Elle peut alors se trouver sous forme de stick, on utilisera des micro-cires de polyéthylène sous forme de cristallites de facteur de forme au moins

égal à 2 ayant un point de fusion allant de 70 à 110 °C et de préférence 70 à 100 °C, afin de réduire voire supprimer la présence de strates dans la composition solide. Ces cristallites en aiguilles et notamment leurs dimensions peuvent être caractérisées visuellement selon la méthode suivante.

[0318] *Le ou les composés pâteux*

[0319] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend un ou plusieurs composés pâteux.

[0320] Par « *composé pâteux* » au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible, présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope, et comportant à la température de 23 °C une fraction liquide et une fraction solide.

[0321] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition C1 ou C'1 selon l'invention comprend b) une ou plusieurs huiles volatiles, c) une ou plusieurs huiles non volatiles, éventuellement e) de l'eau et éventuellement f) un ou plus solvants organiques différents de b) et différent de c).

[0322] *d) solvant(s) organiques(s) différent de b) et différent de c)*

[0323] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition C1 ou C1' comprend en outre un ou plusieurs solvants organiques différent de b) et différent de c), apolaire ou polaire, de préférence polaire, protique ou aprotique, plus particulièrement protiques et/ou polaires, de préférence protiques et polaires.

[0324] De préférence le ou les solvants organiques f) sont miscibles à l'eau.

[0325] Le ou les solvants organiques f) utilisables dans la composition C1 ou C1' de l'invention peuvent en outre être volatils.

[0326] Parmi les solvants organiques f) pouvant être utilisés dans la composition C1 ou C1' selon l'invention, on peut citer notamment les solvants organiques polaires protiques ou polaire aprotique de préférence polaire protique, particulièrement les monoalcools inférieurs ayant de 2 à 10 atomes de carbone tels que l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, de préférence l'éthanol.

[0327] Selon un mode de réalisation la composition C1 ou C1' de l'invention comprend un ou plusieurs solvants organiques f), de préférence choisis parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, le n-butanol et l'isopropanol,

[0328] Selon une forme particulière de l'invention, la composition C1 ou C'1) comprend a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) tels que définis précédemment ; et b) une ou plusieurs huiles volatiles telles que définies précédemment ; et c) une ou plusieurs huiles non volatiles telles que définies précédemment ; et f) un ou plusieurs solvants organiques choisis parmi les monoalcools ayant de 2 à 6 atomes de carbone tels que l'éthanol, le propanol, le n-butanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le tertio-butanol, le pentanol, l'hexanol de préférence le n-butanol ou l'éthanol encore

plus préférentiellement l'éthanol.

- [0329] De préférence la quantité en solvant(s) organique(s) f) est inférieure à 70% en poids, plus préférentiellement inférieure à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition C1 ou C1'. Selon un mode de réalisation de l'invention la composition C1 ou C1' comprend une quantité en solvant(s) organique(s) f) supérieure à 0,5 %, plus particulièrement supérieure ou égale à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition. Particulièrement la composition C1 ou C'1 comprend entre 2 % et 50 % en poids de solvant(s) organique(s) f).
- [0330] *e) De l'eau*
- [0331] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition C1 ou C'1 comprend e) de l'eau.
- [0332] Selon un mode de réalisation particulier, la composition C1 ou C'1 contient e) de l'eau, et éventuellement d) un ou plusieurs tensioactifs tels que définis ci-après
- [0333] L'eau convenant à l'invention peut être l'eau du robinet, l'eau distillée, eau de source, une eau florale, telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.
- [0334] *f) Les tensioactifs*
- [0335] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition C1 ou C'1 comprend en outre f) un ou plusieurs tensioactif(s) de préférence non ionique(s), ionique(s) ou leurs mélanges.
- [0336] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition C1 ne comprend pas de tensioactif.
- [0337] Selon un mode de réalisation particulier, la composition C1 ou C'1 contient a) au moins un PHA tel que défini précédemment et b) au moins une huile volatile telle que définie précédemment c) au moins une huile non volatile telle que définie précédemment e) de l'eau et éventuellement f) un ou plusieurs tensioactif(s) .
- [0338] Par « *tensioactif* » on entend un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Le ou les tensioactifs d) sont des molécules amphiphiles, qui présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) qui est apolaire, l'autre hydrophile (miscible ou soluble dans l'eau) est polaire. La partie lipophile est généralement une chaîne grasse, et l'autre partie miscible à l'eau est polaire, et/ou protique.
- [0339] Par « *ionique* » on entend anionique, cationique, amphotère, ou zwitterionique.
- [0340] Par « *chaîne grasse* », on entend une chaîne hydrocarbonée comprenant plus de 6 atomes, de préférence entre 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou non.
- [0341] Selon un premier mode de réalisation particulier, la composition de l'invention contient d) au moins un tensioactif non-ionique, siliconé ou non siliconé.

- [0342] Parmi les tensioactifs non ioniques selon l'invention on peut citer, seuls ou mélanges, les alcools gras, les alpha-diols, les alkylphénols ces 3 types composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkylglucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes de (C₁₀-C₁₄) alkylamines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.
- [0343] Le ou les tensioactif(s) représente(nt) au total particulièrement de 0,01 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et encore plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, mieux entre 1 % et 5 % en poids de la composition.
- [0344] *Forme de la composition :*
- [0345] Selon un mode de réalisation de l'invention la composition C1 ou C'1 comprend une phase aqueuse. La composition est notamment formulée en émulsions eau-dans-huile, huile-dans-eau, ou en émulsion multiple (émulsion triple huile-dans-eau-dans-huile ou eau-dans-huile-dans-eau (de telles émulsions sont connues et décrites par exemple par C. FOX dans « *Cosmetics and Toiletries* » - November 1986 - Vol 101 - pages 101-112).
- [0346] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition C1 ou C'1 est une émulsion directe i.e. de type huile dans eau ou Oil in water O/W. La quantité en huile en poids est de préférence inférieure à 70 % dans l'émulsion inverse de préférence inférieure à ou égale à 40 % %, plus particulièrement inférieure ou égale à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0347] Plus particulièrement dans l'émulsion directe la quantité en eau est supérieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement supérieure ou égale à 40 %, préférentiellement supérieure ou égale à 35 %.
- [0348] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition de l'invention est une émulsion inverse i.e. de type eau dans huile ou water in oil W/O. La quantité en huile en poids est de préférence supérieure à 30 % dans l'émulsion inverse, de préférence supérieure à 40 %, plus préférentiellement supérieure ou égale à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition. Plus particulièrement dans

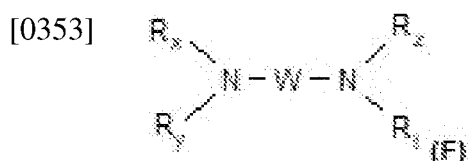
l'émulsion inverse la quantité en eau est inférieure à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure ou égale à 35 % en poids.

[0349] La composition selon l'invention C1 ou C1' a de préférence un pH allant de 3 à 9 selon le support choisi.

[0350] Selon un mode particulier de l'invention le pH de la ou des compositions est neutre voire légèrement acide. De préférence le pH de la composition se situe entre 6 et 7. Le pH de ces compositions peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en cosmétique ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

[0351] Par « *agent alcalinisant* » ou « *base* » on entend un agent permettant d'augmenter le pH de la composition dans lequel il se trouve. L'agent alcalinisant est une base de Bronsted, de Lowry ou de Lewis. Il peut être minéral ou organique. Particulièrement le dit agent est choisi parmi a) l'ammoniaque, b) (bi)carbonate, c) les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés d) les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, e) les amines organiques, f) les hydroxydes minéraux ou organiques, g) les silicates de métaux alcalins tels que les métasilicates de sodium, h) les acides aminés de préférences basiques comme l'arginine, la lysine, l'ornithine, la citruline et l'hystidine, et i) les composés de formule (F) suivante :

[0352] [Chem. 23] :



[0354] Formule (F) dans laquelle :

- **W** est un radical divalent alkylène en C₁-C₆ éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆, et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, ou NR_u;
- **R_x**, **R_y**, **R_z**, **R_t**, et **R_u**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆, aminoalkyle en C₁-C₆.

[0355] On peut citer à titre d'exemple d'amines de formule (F), le 1,3- diaminopropane, le 1,3 diamino 2-propanol, la spermine, la spermidine.

[0356] Par « *alcanolamine* » on entend une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₈ porteurs d'un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

[0357] Parmi les hydroxydes minéraux ou organiques, on peut citer ceux choisis parmi a) les hydroxydes d'un métal alcalin, b) les hydroxydes d'un métal alcalino-terreux, comme les hydroxydes de sodium ou de potassium, c) les hydroxydes d'un métal de transition,

d) les hydroxydes des lanthanides ou des actinides, les hydroxydes d'ammoniums quaternaires et l'hydroxyde de guanidinium. Les hydroxydes minéraux ou organiques a) et b) étant les préférés.

- [0358] Parmi les agents acidifiants des compositions utilisées dans l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- [0359] Les agents alcalinisants et les agents acidifiants tels que définis précédemment représentent de préférence de 0,001 % à 20 % en poids du poids de composition les contenant. Plus particulièrement de 0,005 % à 8 % en poids de la composition.
- [0360] Selon un mode particulier de l'invention la composition C1 ou C'1 comprend une quantité en eau inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Encore plus préférentiellement la composition C1 ou C'1 comprend une quantité en eau inférieure ou égale à 5 %, mieux inférieure à 2 %, encore mieux inférieure à 0,5 % et notamment exempte d'eau. Le cas échéant, d'aussi faibles quantités d'eau peuvent notamment être amenées par des ingrédients de la composition qui peuvent en contenir des quantités résiduelles.
- [0361] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition ne comprend pas d'eau.
- [0362] Avantagusement, la composition C1 l'invention comprend un milieu physiologiquement acceptable. En particulier la composition est une composition cosmétique.
- [0363] Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec les matières kératiniques d'êtres humains, comme par exemple la peau, les lèvres, les ongles, les cils, les sourcils, les cheveux.
- [0364] Par composition cosmétique, on entend une composition compatible avec les matières kératiniques, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables, et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements,), susceptibles d'en détourner le consommateur.
- [0365] Par matières kératiniques, on entend la peau (corps, visage, contour des yeux, cuir chevelu), les cheveux, les cils, les sourcils, les poils, les ongles, les lèvres.
- [0366] La composition C1 ou C1' selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs additifs cosmétiques choisis parmi les parfums, les conservateurs, les charges, les agents colorants, les filtres UV, les huiles différentes huiles b) et des huiles c), les hydratants, les vitamines, les céramides, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les polymères différents de a), les épaississants ou agents filmogènes différents de a), les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs. Particulièrement la composition selon l'invention C1 ou C1' comprend en outre un ou plusieurs agents colorants

choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge.

[0367] Avantageusement, la composition selon l'invention C1 ou C1' est une composition de maquillage, en particulier une composition de maquillage des lèvres, de mascara, d'eye-liner, de fard à paupières, de fond de teint.

[0368] *Les adjuvants*

[0369] La composition C1 ou C'1 selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 20 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

[0370] La composition selon l'invention C1 ou C1' peut être sous forme de anhydre, d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau.

[0371] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont indiquées en pourcentage pondéral.

Exemples

[0372] Les PHAs présentés dans les différents exemples ont été préparés dans des chémostats de 3 litres et/ou des fioles de Fernbachs de 5 litres suivant l'utilisation d'un inhibiteur de la voie de β -oxydation ou non. L'isolement des PHAs est similaire pour tous les exemples obtenus.

[0373] Lors d'une première étape, le microorganisme génère les PHAs qui sont stockés dans des granules intracellulaires dont la proportion varie en fonction des conditions appliquées telles que la température ou la nature du milieu de culture. La génération de granules de PHAs peut être associée à la croissance du microorganisme ou non en fonction de la nature des microorganismes. Lors de la seconde étape, la biomasse contenant les PHAs est isolée i.e. séparée du milieu de fermentation, puis séchée. Les PHAs sont extraits de la biomasse avant d'être purifiés si besoin.

[0374] Un mélange de sources de carbone saturées et insaturées est, pour certain exemple, nécessaire à la stabilité du PHA obtenu.

[0375] [Tableaux2]

Source de carbone	CAS
Acide caprylique (RADIACID 808)	124-07-2
Acide nonanoïque	112-05-0
Acide undécylénique (10-Undecenoic acid)	112-38-9

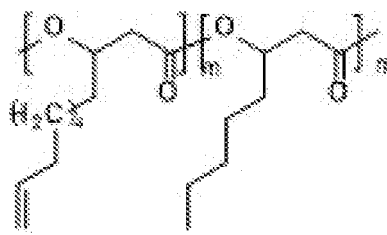
[0376] [Tableaux3]

Source de carbone	Genre et espèce	Provenance
Mélange acide caprylique et undécylénique	<i>Pseudomonas putida</i>	ATCC® 47054™
Mélange acide nonanoïque et undécylénique	<i>Pseudomonas putida</i>	ATCC® 47054™

Exemple 1 : PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe *n*-octylényle insaturée à 10% linéaire et R^2 représentant un groupe *n*-pentyle

[0377] [Chem. 24] :

[0378]



[0379] Le procédé de synthèse du composé de l'Exemple 1 est adapté de l'article : *Fed-batch production of unsaturated medium-chain-length polyhydroxyalkanoates with controlled composition by Pseudomonas putida KT2440*, Z. Sun, J. A. Ramsay, M. Guay, B. A. Ramsay, Applied Microbiology Biotechnology, 82. 657–662. 2009.

[0380] Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en croissance discontinue alimentée par une solution de maintenance contenant un mélange de source de carbone à un taux de $\mu=0,15\text{h}^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 2,5L de milieu de culture.

[0381] Le système est aéré par à un débit d'air de 0.5 vvm pour une consigne d'oxygène

dissous (OD) à 30% de la saturation. Le pH est régulé avec une solution d'ammoniaque à 15%. La température du milieu de fermentation est régulée à 30°C.

[0382] Montage du mode de fermentation croissance discontinue alimenté :

- Le milieu de fermentation est régulé en température-pression d'oxygène dissous et pH (non représenté) Voir [Fig.1] en annexe.
- Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » est utilisé pour la croissance en discontinue non alimentée du microorganisme avec les sources carbonées primaires dans les fioles de Fernbachs. Le troisième milieu de culture défini MC3 « maintenance » est utilisé pour l'alimentation discontinue, ou maintenance, de la fermentation avec les sources carbonées d'intérêt à un débit calibré en fonction de la croissance du microorganisme.

[0383] [Tableaux4]

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « maintenance »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	4,7	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	9	
KH_2PO_4	2,7	2,03	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide caprylique	/	0,9	900
Acide undécylénique	/	0,1	100
Solution Microéléments	/	10	
Acide scrylique	/	/	
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

[0384] La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[0385] [Tableaux5]

Ingrédients en gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
H_3BO_3	0.3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
Eau MilliQ (ou HCl 0.5N)	QSP 1000 g

[0386] 100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24h. 1,9L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un chemostat de 3L préalablement stérilisé sont inoculés à DO=0,1 avec les 100 mL de préculture. Après 4 heures à 30 °C à 850 rpm.

[0387] En fin d'introduction, la biomasse est isolée par centrifugation puis lavée à trois reprises avec de l'eau. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite à l'acétate d'éthyle durant 24 h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans l'acétate d'éthyle est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

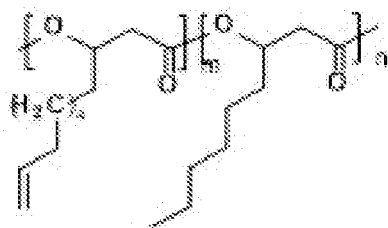
[0388] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives dans un système acétate d'éthyle / Ethanol 70% méthanol par exemple.

[0389] Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue.

[0390] Préparation de l'exemple 1' : Copolymère PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe *n*-octalényle insaturée à 5% et R^2 représentant un groupe *n*-hexyle

[0391] [Chem. 25] :

[0392]



[0393] Le copolymère de l'exemple 1' (5% d'insaturation et chaîne R² représentant n-hexyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

[Tableaux6]

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	4,7	
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	12	9	
KH ₂ PO ₄	2,7	2,03	
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide nonanoïque	/	0.95	950
Acide undécylénique		0.05	50
Solution Microéléments	/	10	
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le copolymère de PHA de l'exemple 1' a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue, avec un taux d'insaturation est de 5%.

[0394] Exemple 1'' : Copolymère PHA à chaîne latérale R¹ représentant un groupe n-octalényle insaturée à 10 % linéaire et R² représentant un groupe n-hexyle

[0395] Le copolymère de l'exemple 1'' (à 10% d'insaturation et chaîne R² représentant n-hexyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

[Tableaux7]

Ingrédients En gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	4,7	/
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	12	9	/
KH ₂ PO ₄	2,7	2,03	/
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	0,8	1,03	/
Nutrient Broth	3	/	/
Acide nonanoïque	/	0.90	900
Acide undécylénique	/	0.1	100
Solution Microéléments	/	10	/
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

[0396] Exemple 1''': Copolymère PHA à chaîne latérale R¹ représentant un groupe *n*-octalényle insaturée à 30 % linéaire et R² représentant un groupe *n*-pentyle

[0397] Le copolymère de l'exemple 1''' (à 30% d'insaturation et chaîne R² représentant *n*-pentyle) a été préparé selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, avec la même composition de la solution de microéléments que celle décrite dans l'exemple 1 et avec les compositions de milieu de culture suivantes :

[Tableaux8]

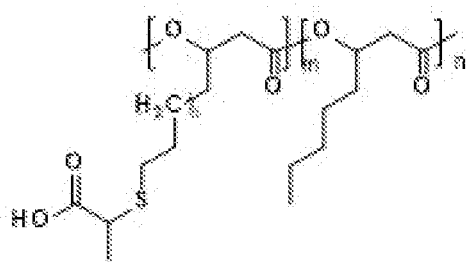
Ingrédients En gramme par litre	MC1 « <i>inoculum</i> »	MC2 « <i>batch</i> »	MC3 « <i>maintenance</i> »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	4,7	/
Na ₂ HPO ₄ ; 7H ₂ O	12	9	/
KH ₂ PO ₄	2,7	2,03	/
MgSO ₄ ; 7H ₂ O	0,8	1,03	/
Nutrient Broth	3	/	/
Acide octanoïque	/	0.70	700
Acide undécylénique	/	0.3	300
Solution Microéléments	/	10	/
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

Le copolymère PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue.

[0398] Exemple 2: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 100 % avec l'acide thiolactique (Composé de l'exemple 1 greffé par acide thiolactique TLA) :

[0399] [Chem. 25] :

[0400]



[0401] 1 g de composé de l'exemple 1 et 150 mg d'acide thiolactique ont été solubilisés dans 20 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 20 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0402] 20 mL du milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 200 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film

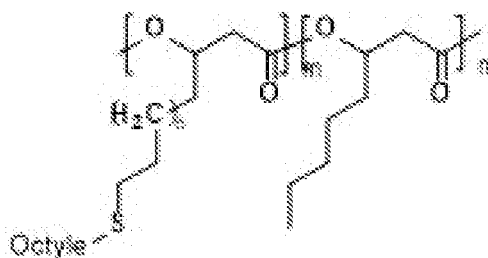
homogène.

[0403] Le PHA greffé de l'exemple 2 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue.

[0404] Exemple 3 : *Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 100 % avec l'octanethiol (Composé de l'exemple 1 greffé par le n-octanthiol)*

[0405] [Chem. 26] :

[0406]



[0407] 0,5 g de composé de l'exemple 1 et 125 mg d'octanethiol ont été solubilisés dans 10 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 15 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophénone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

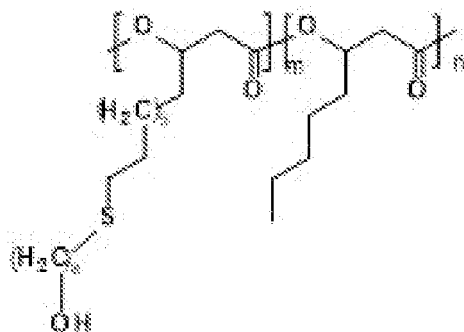
[0408] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 100 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0409] Le PHA greffé de l'exemple 3 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue.

[0410] Exemple 4 : *Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 75 % avec le 8-mercapto-1-octanol (Composé de l'exemple 1 greffé par le 8-mercapto-1-octanol)*

[0411] [Chem. 27] :

[0412]



[0413] 50 mg de composé de l'exemple 1 et 10 mg le 8-mercapto-1-octanol ont été so-

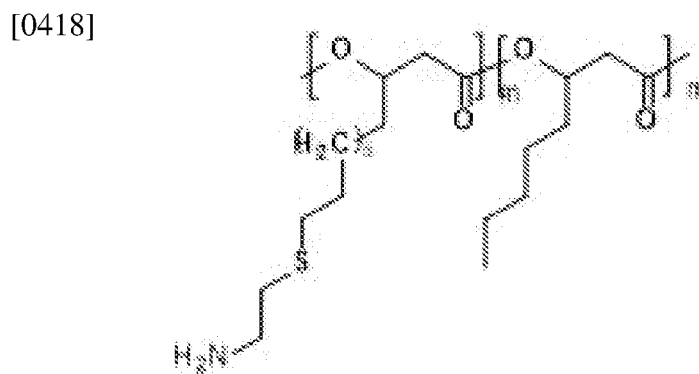
lubilisés dans 5 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 2 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0414] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0415] Le PHA greffé de l'exemple 4 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 75 % ou 7,5 % de fonction au total.

[0416] Exemple 5: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés à 32 % avec la cystéamine (Composé de l'exemple 1 greffé avec la cystéamine)

[0417] [Chem. 28] :



[0419] 0,5 g de composé de l'exemple 1 et 54 mg de cystéamine ont été solubilisés dans un mélange de 10 mL de dichlorométhane et 2 mL d'éthanol à température ambiante sous agitation. 10 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophénone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0420] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 100 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0421] Le PHA greffé de l'exemple 5 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 32 % ou 3.2 % de fonction au total.

[0422] Exemple 6: Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations greffés

à 73 % avec le cyclohexanethiol (CHT) (Composé de l'exemple 1 greffé CHT)

a. [Chem. 29] :

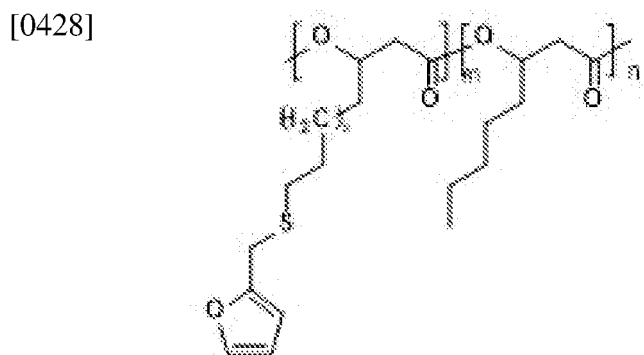
[0423] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de cyclohexanethiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophénone (IRGACURE 651) ont été ajoutés au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0424] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0425] Le PHA greffé de l'exemple 6 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 73 % ou 7,3 % de fonction au total.

[0426] Exemple 7 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 70% % avec le 2-furanmethanethiol (FT) (Composé de l'exemple 1 greffé FT)

[0427] [Chem. 30] :



[0429] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 2-furanmethanethiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacétophénone (IRGACURE 651) ont été ajoutés au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0430] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0431] Le PHA greffé de l'exemple 7 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage

à 70 % ou 7 % de fonction au total.

[0432] *Exemple 8 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 70 % avec le 1-Thio- α -D-glucose tétraacétate (Composé de l'exemple 1 greffé TGT)*

a. [Chem. 31] :

[0433] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 1-Thio- β -D-glucose tétraacétate ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-diméthoxy-2-Phénylacétophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

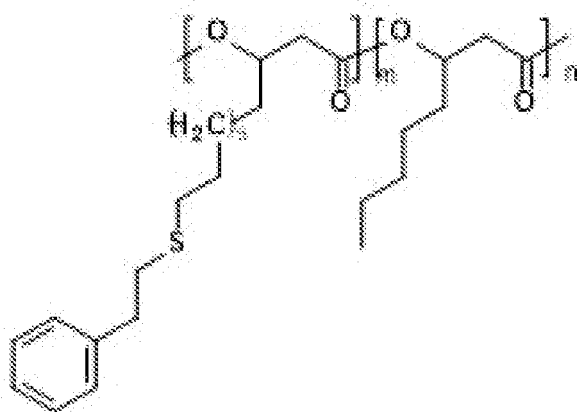
[0434] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0435] Le PHA greffé de l'exemple 8 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 70 % ou 7 % de fonction au total.

[0436] *Exemple 9 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 50 % avec le 2-phénylethanthiol (PT) (Composé de de l'exemple 1 greffé PT)*

[0437] [Chem. 32] :

[0438]



[0439] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 2-phénylethanthiol ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Diméthoxy-2-Phénylacétophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365 nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

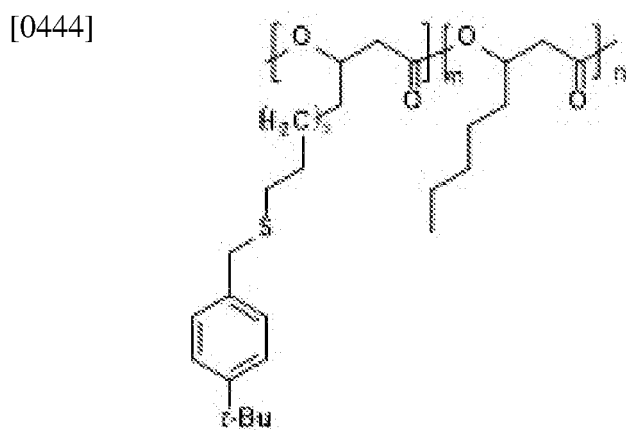
[0440] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une

plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0441] Le PHA greffé de l'exemple 9 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 50 % ou 5 % de fonction au total.

[0442] *Exemple 10 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 10% insaturations greffés à 64 % avec le 4-tert-Butylbenzyl mercaptan (TBM) (Composé de l'exemple 1 greffé TBM)*

[0443] [Chem. 33] :



[0445] 100 mg de composé de l'exemple 1 et 26 mg de 4-tert-Butylbenzyl mercaptan ont été solubilisés dans 5 mL de dichlorométhane à température ambiante sous agitation. 5 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajouté au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

[0446] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 50 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0447] Le PHA greffé de l'exemple 10 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 64 % ou 6,4 % de fonction au total.

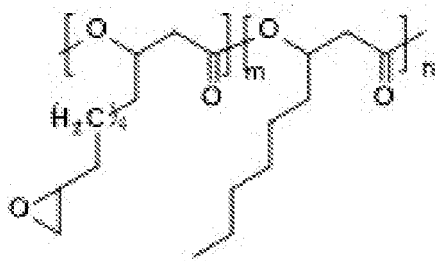
[0448] *Exemple 11 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) à 10 % d'insaturations greffés à 100 % avec l'acide thiolactique*

[0449] [Chem. 34] :

[0450]

[0460] [Chem. 37] :

[0461]



[0462] 20 g de copolymère de PHA de l'exemple 1' sont solubilisés dans 80 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 1,9 g de m-CPBA 77% est préparée avec 20 mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.

[0463] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0464] Le PHA de l'exemple 13 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

[0465] *Exemple 14 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 10 % insaturations époxydée à 100 %*

[0466] 10 g de copolymère de PHA de l'exemple 1'' sont solubilisés dans 40 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 1,9 g de m-CPBA 77% est préparée avec 10 mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.

[0467] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0468] Le PHA de l'exemple 14 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

[0469] *Exemple 15 : Poly(3-HydroxyOctanoate-co-Undécenoate) 30 % insaturations époxydée à 100 %*

[0470] 10 g de copolymère de PHA de l'exemple 1''' sont solubilisés dans 40 mL de dichlorométhane anhydre. Une suspension de 6,2 g de m-CPBA 77% est préparée avec 10

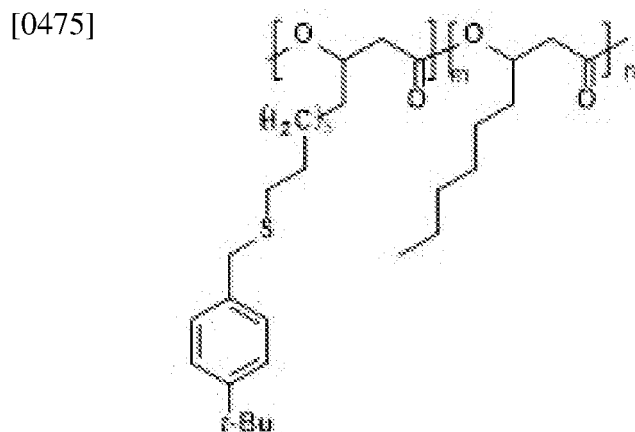
mL de dichlorométhane anhydre et ajoutée au mélange sous agitation, à température ambiante pendant au moins 120 heures.

[0471] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 250 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0472] Le PHA de l'exemple 15 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Epoxydation à 100%.

[0473] *Exemple 16 : Poly(3-HydroxyNonanoate-co-Undécenoate) 5 % insaturations greffés à 100 % avec le 4-tert-Butylbenzyl mercaptan (TBM) (Composé de l'exemple 1' greffé TBM)*

[0474] [Chem. 38] :



[0476] 2 g de copolymère de PHA de l'exemple 1' et 300 mg de 4-tert-butylbenzylmercaptan ont été solubilisés dans 25 mL d'acétate d'éthyle à température ambiante sous agitation. 25 mg de 2,2-Dimethoxy-2-Phénylacetophenone (IRGACURE 651) ont été ajoutés au mélange. Le milieu a ensuite été irradié sous une lampe UV 100W à 365nm (référence) et sous agitation pendant au moins 10 minutes.

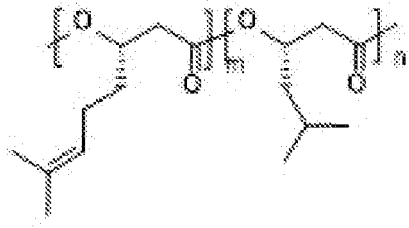
[0477] Le milieu réactionnel a ensuite été précipité dans un mélange 500 mL d'éthanol/eau 70/30 vv. Un précipité blanc visqueux a été obtenu. Cette étape peut être répétée. Le produit ainsi obtenu est solubilisé dans un minimum d'éthyle acétate, versé sur une plaque en téflon, puis séché sous vide dynamique à 40 °C, pour obtenir un film homogène.

[0478] Le PHA de l'exemple 16 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue. Greffage à 100%.

[0479] *Exemple 17 : Copolymère de PHA à chaîne latérale R¹ représentant un groupe iso-hexylényle et R² représentant un groupe isobutyle*

[0480] [Chem. 39] :

[0481]



[0482] Le procédé d'obtention de l'exemple 17 est une adaptation de Applied and Environmental *Microbiology*, Vol 60, No. 9. 3245-3254 (1994) « Polyester Biosynthesis Characteristics of *Pseudomonas citronellolis* Grown on Various Carbon Sources, Including 3-Methyl-Branched Substrate ». MUN HWAN CHOI and SUNG CHUL YOON. Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas citronellolis* ATCC® 13674™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en culture discontinue non alimentée dans des fioles de Fernbachs de 5L (Corning® ref. 431685) contenant 2 de milieu de culture, agitées à 110rpm à 30°C dans un incubateur orbitalaire (diamètre de l'orbite de 2,5cm).

[0483] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de deux milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « bach » est utilisé pour la croissance en culture discontinue non alimentée du microorganisme avec la source carbonée d'intérêt dans les fioles de Fernbachs.

[0484] [Tableaux6]

Ingrédients gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	/	0.66
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	/	7.3
KH_2PO_4	/	2.3
NaHCO_3	/	0.3
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	/	0.1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	/	0.25
Acide citrique	/	1.03
Citronellol	/	5.5
Solution Microéléments	/	1
Nutrient broth	1.5	/

[0485] La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5 % d'extrait de bœuf et de 62.5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™ BD.

[0486] La composition de l'extrait de levure en pourcentage massique est de 100 % d'autolysat de la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Référence 210933 DIFCO™ BD.

[0487] [Tableaux7]

Ingédients gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.58 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.58 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.88 g
H_3BO_3	0.6 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.62 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.08 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.04 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.34 g
HCl 0.5N	QSP 1000 g

[0488] 100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100 mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans un fernbach de 250 mL puis incubé à 30 °C à 150 rpm durant 24 h. 1,9L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un fernbach de 5L préalablement stérilisé sont inoculés à DO=0,1 avec 100mL d'inoculum.

[0489] Après 70 heures à 30 °C à 110rpm, la biomasse séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40 °C jusqu'à masse constante.

[0490] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.

[0491] Le copolymère de PHA de l'exemple 17 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrie et est conforme à la structure chimique attendue avec : 68 % molaire d'unité (A) dont $R^1 = \text{isohexylényle}$ et 32 % molaire d'unité (B) dont $R^2 = \text{isobutyle}$.

[0492] Exemple 18: Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe isohexyle et R^2 représentant un groupe isobutyle

a. [Chem. 40] :

[0493] L'exemple 18 est obtenu par hydrogénation du copolymère de PHA de l'exemple 17

via un hydrogénateur continu H-Cube Midi® de ThalesNanotechnology.

- [0494] Une solution de 2 g (8,83 millimoles) de PHA de l'exemple 3 est préparée avec un mélange composé de 100 ml d'acétate d'éthyle (SIGMA ALDRICH – CAS : 141-78-6) et 100mL de méthanol (SIGMA ALDRICH – CAS : 67-56-1) est introduite à un débit de 3 ml par minute dans une cartouche d'hydrogénation contenant le catalyseur à 5% de palladium sur charbon (MidiCard ref DHS 2141 ; Thalesnano technologie) maintenue à 100°C sous une pression de 80 bars en présence d'hydrogène au sein du système H-Cube Midi® ThalesNanotechnology. La réduction de la double liaison est suivie par RMN. Après 6 cycles consécutif de réduction la solution est concentrée par évaporation puis séchée sous vide jusqu'à masse constante.
- [0495] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.
- [0496] Le copolymère de PHA de l'exemple 4 a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue avec : 68 % molaire d'unité (A) dont R¹ = *isohexyle* et 32 % molaire d'unité (B) dont R² = *isobutyle*

Exemple 19 :

- [0497] On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™, l'acide octanoïque.
- [0498] Le mode de culture a été réalisé en conditions axénique en batch dans des fioles de Fernbachs de 5 L (Corning ® ref. 431685) contenant 2 L de milieu de culture, agité à 110 tours/min à 30°C dans un incubateur orbitalaire (diamètre de l'orbite de 2,5 cm).
Le procédé de synthèse a été réalisé à l'aide de deux milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » a été utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » a été utilisé pour la croissance en discontinue non alimentée du microorganisme avec l'acide octanoïque dans les fioles de fernbachs.
- [0499] La composition en gramme par litre des deux milieux est décrite dans le tableau 8 ci-après :

[0500] [Tableaux8]

	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »
(NH ₄) ₂ SO ₄	4,7	5,02
Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	12	2,24
KH ₂ PO ₄	2,7	0,5
Glucose	9	3,9
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,8	1,03
Acide citrique	1,6	1,03
Nutrient Broth (1)	1	/
Acide octanoïque	/	3,8
Solution Microéléments (2)	/	1,4
NaOH 2N	QSP pH=6,8	
Eau	QSP 1000 g	

(2) La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans le tableau 9 ci-après :

[0501] [Tableaux9]

FeSO ₄ ·7H ₂ O	10.0 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.0 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.2 g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.5 g
H ₃ BO ₃	0.3 g
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 g
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.15 g
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.00 g
HCl 0.5 N	QSP 1000 g

[0502] 100 ml d'inoculum ont été préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1 ml de la souche avec 100 ml milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de farnbach de 250 mL puis incubé à 30°C à 150 tours/min durant 24 h. 1,9 l de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans une fiole de farnbach de 5 l préalablement stérilisé ont été inoculé à DO=0,1 avec 100 ml d'inoculum. Après 70 heures à 30°C à 110 tours/min, la biomasse a été séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24 h. La suspension a été clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, contenant le copolymère en solution dans le dichlorométhane a été concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante. Le polyhydroxyalcanoate brut a été purifié par précipitation d'une solution de ce dernier en solution dans 10 fois son poids de dichlorométhane, dans 10 volumes de la solution de méthanol à froid. Le solide

obtenu a été séché sous vide poussé à 40 °C jusqu'à masse constante.

- [0503] Le poids moléculaire du polyhydroxyalcanoate obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique, détection Indice de réfraction
- [0504] ■ Eluant : THF
- [0505] ■ Débit analytique : 1 mL/min
 ■ Injection : 100 µL
 ■ Colonnes : 1 colonne Agilent PLGel Mixed-D 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent PLGel Mixed-C 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent Oligopore ; 300 x 7,5 mm
 ■ à la température ambiante (25 °C)
 ■ Détection : Waters 2487 Dual l Absorbance Detector , Waters 2414 Refractive Index Detector
- [0506] ■ Intégrateur : indice de réfraction à 45°C et 64mV
 ■ Empower (Module GPC Masse molaire Relative /conventionnelle)
- [0507] ■ durée injection Empower 40 min
 ■ Standards: Polystyrène hautes masses / EasiVial PS-H 4 mL de chez Agilent Technologie Part N° PL2010-0200
- [0508] L'analyse permet de mesurer le poids moléculaire moyen en poids (Mw en g/mole), le poids moléculaire moyen en nombre (Mn en g/mole), l'Indice de polydispersité Ip (Mw/Mn) et de degré de polymérisation DPn.
- [0509] La composition monomérique du polyhydroxyalcanoate obtenu a été définie par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme.
 L'identification est réalisée via l'injection de standards commerciaux et la composition monomérique a été déterminée par un traitement méthanolyse et silylation
 Pour déterminer la composition monomérique, 7 mg du polymère polyhydroxyalcanoate a été dissous dans 1,5 mL de chloroforme et a été méthanolysé en présence de 1,5 mL d'une solution de MeOH/HCl (17/2, v/v) à 100°C pendant 4 h. La phase organique a ensuite été lavée par 1 mL d'eau puis séchée sur MgSO₄. La silylation des esters méthyliques formés a été réalisée en ajoutant 100 µL de BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) et 100 µL de pyridine à l'échantillon méthylé. La solution a été chauffée à 70°C pendant 1h puis évaporée à sec. L'échantillon est alors dissous dans 600 µL de dichlorométhane et analysé par chromatographie dans les conditions suivantes :
- [0510] ■ Appareil Hewlett Packard 6890 Series
 ■ Colonne à phase stationnaire ZB-5 HT de chez Phenomenex (longueur : 30 m, diamètre : 0,25 mm)
 ■ Température : isotherme 60°C à 300°C en 6 min (vitesse de chauffage: 10°C/min)
 ■ Gaz : Helium ; débit : 0.8 ml/min

■ Injecteur : Température : 250°C ; 50 ml/min

■ Détecteur à ionisation de flamme ; Température : 300°C

■ Injection : Volume 1 µl

On a ainsi obtenu un copolymère contenant 91% en poids de poly(hydroxy-3-octanoate), 6 % en poids de poly (hydroxy-3- hexanoate) et 3 % en poids de poly (hydroxy-3-butanoate).

■ $M_n = 68\,100 \text{ g/mol}$

■ $M_w = 149\,100 \text{ g/mol}$

■ $I_p = 2,2$

■ $DP_n = 531$

[0511] Exemple 20 :

[0512] On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™, l'acide octanoïque et l'acide acrylique.

[0513] Le mode de culture a été réalisé en conditions axénique en continu a une dilution de $D=0,25h^{-1}$ dans un chemostat de 3 L contenant 1,1 L de milieu de culture. Le système a été aéré avec de l'air à un flux de 3 vvm (vvm = volume d'air par volume de milieu de fermentation par minute) pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30 % de la saturation.

[0514] Le procédé d'obtention a été réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture indéfini (MC1) a été utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture défini (MC2) a été utilisé pour la croissance discontinue non alimentée du microorganisme dans le fermenteur. Le troisième milieu de culture défini (MC3) a été utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant l'acide octanoïque et l'acide acrylique (inhibiteur de la voie de β -oxydation).

Les milieux MC1 et MC2 sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1. La composition en gramme par litre du milieu MC3 est décrite dans le Tableau 10 ci-après :

[0515] [Tableaux10]

	MC3 « continu »
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,02
Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	2,24
KH ₂ PO ₄	0,5
Glucose	3
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1,03
Acide citrique	1,03
Nutrient Broth (1)	/
Acide octanoïque	3,8
Solution Microéléments (2)	1,4
Acide acrylique	0,2
NaOH 2N	QSP pH=6,8
Eau	Qsp 1000 g

[0516] 100 mL d'inoculum ont été préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100 mL de Nutrient Broth au pH ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250 mL puis ont été incubés à 30°C à 150 touts/min durant 24 h.

[0517] Le fermenteur contenant 1 litre de milieu de culture MC2 à 30°C a été inoculé à une densité optique de 0,1 à 630 nm (DO₆₃₀=0,1). Le système été maintenu à 30°C sous agitation de 700 +/-200 tours/min et régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16 h environ et ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.

[0518] L'alimentation du fermenteur avec le milieu MC3 a été initiée lorsque le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage a été réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continu, une fraction du soutirage a été centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse a été séchée par lyophilisation, puis extraite au dichlorométhane durant 24 h. La suspension obtenue a été clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®). Le filtrat obtenu, comprenant le copolymère en solution dans le dichlorométhane a été concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante. Le polyhydroxyalcanoate brut a été purifié par précipitation d'une solution de ce dernier en solution dans 10 fois son poids de dichlorométhane, dans 10 volumes de la solution de méthanol à froid. Le solide obtenu a été séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 96% en poids de poly(hydroxy-3-octanoate), 3 % en poids de poly(hydroxy-3-hexanoate) et 1 % en poids de poly(hydroxy-3-butanoate).

[0519] ■ Mn = 67 900 g/mol:

■ $M_w = 142\,000\text{ g/mol}$:

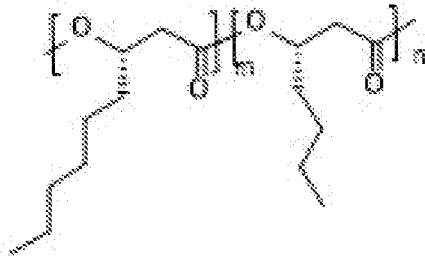
■ $I_p = 2,1$:

■ $DP_n = 611$

[0520] Exemple 21 : Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe n -hexyle et R^2 représentant un groupe n -butyle

[0521] [Chem. 42] :

[0522]



[0523] On a préparé un polymère en utilisant le microorganisme *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™, l'acide nonanoïque et l'acide acrylique. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en continu à une dilution de $D=0,25\text{h}^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 1,1L de milieu de culture. Le système est aéré avec de l'air à un débit de 1 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation.

[0524] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture (MC1) est utilisé pour la préparation de l'inoculum. Le second milieu de culture (MC2) est utilisé pour la croissance en batch du microorganisme dans le fermenteur. Le troisième milieu de culture (MC3) est utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant la source carbonée d'intérêt et l'inhibiteur de la voie de β -oxydation (acide acrylique). La composition en gramme par litre des trois milieux MC1, MC2 et MC3 est décrite dans le tableau 11 ci-après :

[0525] [Tableaux11]

	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « continu »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	5,02	5,02
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	2,24	2,24
KH_2PO_4	2,7	0,5	0,5
Glucose	9	3,9	3,9
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	1,03
Acide citrique	1,6	1,03	1,03
Nutrient Broth	1	/	/
Acide nonanoïque	/	/	3,8
Solution Microéléments	/	1,4	1,4
Acide acrylique	/	/	0,2
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP m=1000g		

La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[0526] La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans le tableau 12 ci-dessous.

[0527] [Tableaux12]

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,5 g
H_3BO_3	0,3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
Eau MilliQ	QSP 1000 g

100 mL d'inoculum sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant

1mL à DO=10 de la souche avec 100mL de MC1 « inoculum » au pH préalablement ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans un farnbach de 500mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24h.

- [0528] Le fermenteur de 3L contenant 1 litre de milieu de culture MC2 « batch » à 30°C est inoculé à une densité optique de 0,1 à 600nm (DO600=0,1). Le système est maintenu à 30°C sous agitation de 700rpm +/-200rpm régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16h environ et /ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.
- [0529] L'alimentation du fermenteur avec le milieu MC3 « continu » est débuté une fois que le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage est réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continue, une fraction du soutirage est centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.
- [0530] Le poids moléculaire du polyhydroxyalcanoate obtenu a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique, détection Indice de réfraction
- [0531] ■ Eluant : THF
- [0532] ■ Débit analytique : 1 mL/min
 ■ Injection : 100 µL
 ■ Colonnes : 1 colonne Agilent PLGel Mixed-D 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent PLGel Mixed-C 5µm ; 300 x 7,5 mm ; 1 colonne Agilent Oligopore ; 300 x 7,5 mm
 ■ à la température ambiante (25 °C)
 ■ Détection : Waters 2487 Dual l Absorbance Detector , Waters 2414 Refractive
- [0533] ■ Index Detector
 ■ Intégrateur : indice de réfraction à 45°C et 64mV
 ■ Empower (Module GPC Masse molaire Relative /conventionnelle)
- [0534] ■ durée injection Empower 40 min
 ■ Standards: Polystyrène hautes masses / EasiVial PS-H 4 mL de chez Agilent Technologie Part N° PL2010-0200
- [0535] L'analyse permet de mesurer le poids moléculaire moyen en poids (Mw en g/mole), le poids moléculaire moyen en nombre (Mn en g/mole), l'Indice de polydispersité Ip (Mw/Mn) et de degré de polymérisation DPn.
- [0536] La composition monomérique du polyhydroxyalcanoate obtenu a été définie par chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme.

L'identification est réalisée via l'injection de standards commerciaux et la composition monomérique a été déterminée par un traitement méthanolyse et silylation

Pour déterminer la composition monomérique, 7 mg du polymère polyhydroxy-alcanoate a été dissous dans 1,5 mL de chloroforme et a été méthanolysé en présence de 1,5 mL d'une solution de MeOH/HCl (17/2, v/v) à 100°C pendant 4 h. La phase organique a ensuite été lavée par 1 mL d'eau puis séchée sur MgSO₄. La silylation des esters méthyliques formés a été réalisée en ajoutant 100 µL de BSTFA

(N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) et 100 µL de pyridine à l'échantillon méthylé. La solution a été chauffée à 70°C pendant 1h puis évaporée à sec.

L'échantillon est alors dissous dans 600 µL de dichlorométhane et analysé par chromatographie dans les conditions suivantes :

[0537] ■ Appareil Hewlett Packard 6890 Series

■ Colonne à phase stationnaire ZB-5 HT de chez Phenomenex (longueur : 30 m, diamètre : 0,25 mm)

■ Température : isotherme 60°C à 300°C en 6 min (vitesse de chauffage: 10°C/min)

■ Gaz : Helium ; débit : 0.8 ml/min

■ Injecteur : Température : 250°C ; 50 ml/min

■ Détecteur à ionisation de flamme ; Température : 300°C

■ Injection : Volume 1 µl

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 86 % en poids de poly(hydroxy-3-nonanoate), 9 % en poids de poly(hydroxy-3-heptanoate et 5 % en poids de poly(hydroxy-3-pentanoate)

[0538] ■ Mn = 65 900 g/mol

[0539] ■ Mw = 143 600 g/mol

[0540] ■ Ip = 2,2

[0541] ■ DPn = 531

Exemple 22 :

[0542] On a préparé un polymère selon le mode opératoire de l'exemple 19 en utilisant l'acide nonanoïque (à la place de l'acide octanoïque) et sans acide acrylique.

On a ainsi obtenu un copolymère comprenant 68% en poids de poly(hydroxy-3-nonanoate), 27 % en poids de poly(hydroxy-3-heptanoate) et 5 % en poids de poly(hydroxy-3-pentanoate).

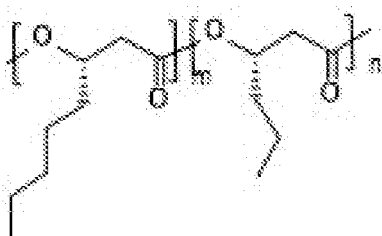
■ Mn = 55 800 g/mol

■ Mw = 124 500 g/mol

■ Ip = 2,2

■ DPn = 469

Exemple 23 :

- [0543] On a préparé un polymère selon le mode opératoire de l'exemple 19 en utilisant l'acide dodécanoïque (à la place de l'acide octanoïque).
- [0544] On a obtenu un copolymère comprenant 44 % en poids de poly(hydroxy-3-dodecanoate) et 38 % en poids de poly(hydroxy-3-decanoate), et 18 % en poids de poly(hydroxy-3-octanoate).
- [0545] ■ $M_n = 67\,400 \text{ g/mol}$
 ■ $M_w = 129\,800 \text{ g/mol}$
 ■ $I_p = 1,9$
 ■ $DP_n = 484$
- [0546] Exemple 24: Copolymère de PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe n - pentyle et R^2 représentant un groupe n -propyle
- [0547] [Chem. 41] :
- [0548] 
- [0549] Le procédé d'obtention de l'exemple 24 est une adaptation de l'article *Biomacromolecules* 2012, 13, 2926–2932: « Biosynthesis and Properties of Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates with Enriched Content of the Dominant Monomer »
- [0550] Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* ATCC® 47054™
- [0551] Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en continu a une dilution de $D=0,25h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 1,1L de milieu de culture.
- [0552] Le système est aéré avec de l'air à un débit de 3 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation.
- [0553] *Montage* :
- [0554] Voir [Fig.2]
- [0555] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts
- [0556] Le premier milieu de culture indéfini (MC1) est utilisé pour la préparation de l'inoculum.
- [0557] Le second milieu de culture défini (MC2) est utilisé pour la croissance en batch du microorganisme dans le fermenteur.
- [0558] Le troisième milieu de culture défini (MC3) est utilisé pour l'alimentation, ou maintenance, de la fermentation en continu contenant la source carbonée d'intérêt et l'inhibiteur de la voie de β -oxydation.
- [0559] La composition en gramme par litre des trois milieux est décrite dans le Tableau 13.

Composition en gramme par litre des milieux de cultures pour l'inoculum et la maintenance.

[0560] [Tableaux13]

	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « continu »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	5,02	5,02
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	2,24	2,24
KH_2PO_4	2,7	0,5	0,5
Glucose	9	3,8	3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	1,03
Acide citrique	1,8	1,03	1,03
Nutrient Broth	1	/	/
Acide octanoïque	/	/	3,8
Solution Microéléments	/	1,4	1,4

La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62.5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[0561] La composition de la solution de microéléments en gramme par litre est décrite dans le Tableau 14 composition en gramme par litre de la solution de microéléments

[0562] [Tableaux14]

FeSO ₄ ·7H ₂ O	10.0 g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.0 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.2 g
MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.5 g
H ₃ BO ₃	0.3 g
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 g
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.15 g
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1.00 g
Eau MilliQ	QSP 1000 g

[0563] 100 mL d'inoculum sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL de Nutrient Broth au pH ajusté à 7,0 avec NaOH 2N dans un fernbach de 250 mL puis incuber à 30°C à 150 rpm durant 24h.

[0564] Le fermenteur contenant 1 litre de milieu de culture MC2 à 30°C est inoculé à une densité optique de 0,1 à 630 nm (DO₆₃₀=0,1). Le système est maintenu à 30°C sous agitation de 700 rpm +/-200 rpm régulé en cascade avec l'oxygénation durant 16h environ et ou le temps que le microorganisme puisse atteindre son plateau de croissance.

[0565] L'alimentation du fermenteur avec le milieu MC3 est débuté une fois que le microorganisme a atteint son plateau de croissance, le soutirage est réalisé afin de garder la masse de milieu de fermentation initiale. Une fois l'état d'équilibre atteint en culture continu, une fraction du soutirage est centrifugée afin de séparer la biomasse du milieu de fermentation. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite au dichlorométhane durant 24h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans le dichlorométhane est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.

[0566] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation et précipitations successives tel qu'un système dichlorométhane méthanol par exemple.

[0567] Le copolymère PHA de l'exemple 24 a entièrement été caractérisé par methode spec-

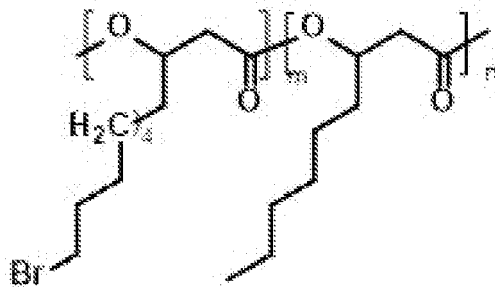
trométrique et spectroscopique. Par chromatographie gazeuse muni d'un détecteur FID il apparaît que le copolymère contient 96% de radical R^1 = n-pentyle et 4% de radical R^2 = n-propyle.

[0568] .

[0569] Exemple 25 : PHA à chaîne latérale R^1 représentant un groupe 8-bromo-n-octanoyl à 5% linéaire et R^2 représentant un groupe n-hexyle

[0570] [Chem. 44] :

[0571]



[0572] Le procédé de synthèse du composé de l'Exemple 1 est adapté de l'article : *Fed-batch production of unsaturated medium-chain-length polyhydroxyalkanoates with controlled composition by Pseudomonas putida KT2440*, Z. Sun, J. A. Ramsay, M. Guay, B. A. Ramsay, Applied Microbiololy Biotechnology, 82. 657–662. 2009.

[0573] Le microorganisme utilisé est *Pseudomonas putida* KT2440 ATCC® 47054™. Le mode de culture est réalisé en conditions axénique en croissance discontinue alimenté par une solution de maintenance contenant un mélange de source de carbone à un taux de $\mu=0,15h^{-1}$ dans un chemostat de 3L contenant 2,5L de milieu de culture.

[0574] Le système est aéré par à un débit d'air de 0.5 vvm pour une consigne d'oxygène dissous (OD) à 30% de la saturation. Le pH est régulé avec une solution composée d'ammoniaque et de glucose respectivement à 15% et 40% massique finale. La température du milieu de fermentation est régulée à 30°C.

[0575] Montage du mode de fermentation croissance discontinue alimenté :

[0576] Le milieu de fermentation est régulé en température-pression d'oxygène dissous et pH (non représenté).

[0577] Le procédé d'obtention est réalisé à l'aide de trois milieux de culture distincts. Le premier milieu de culture défini MC1 « inoculum » est utilisé pour la préparation de la préculture. Le second milieu de culture défini MC2 « batch » est utilisé pour la croissance en discontinue non alimentée du microorganisme avec les sources carbonées primaires dans les fioles de Fernbachs. Le troisième milieu de culture défini MC3 « maintenance » est utilisé pour l'alimentation discontinue, ou maintenance, de la fermentation avec les sources carbonées d'intérêt à un débit calibré en fonction de la croissance du microorganisme.

[0578] [Tableau 15] :

Ingrédients en gramme par litre	MC1 « inoculum »	MC2 « batch »	MC3 « maintenance »
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,7	4,7	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12	9	
KH_2PO_4	2,7	2,03	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,03	
Nutrient Broth	3	/	
Acide nonanoïque	/	1	923
Acide 11-Bromoundecanoïque	/	0	77
Solution Microéléments	/	10	
NaOH 2N	QSP pH=6,8		
Eau milliQ	QSP 1000 g		

[0579] La composition du Nutrient Broth en pourcentage massique est de 37,5% d'extrait de bœuf et de 62,5% de peptone. Référence 233000 DIFCO™.

[0580] [Tableau. 16] :

Ingrédients en gramme par litre	Quantité
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.0 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.0 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.2 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5 g
H_3BO_3	0.3 g
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.00 g
Eau MilliQ (ou HCl 0,5N)	QSP 1000 g

- [0581] 100 mL de préculture sont préparés en mettant en suspension un cryotube contenant 1mL de la souche avec 100mL milieux de culture « inoculum » au pH ajusté à 6,8 avec NaOH 2N dans une fiole de fernbach de 250mL puis incubé à 30°C à 150rpm durant 24 h. 1,9 L de milieu de culture MC2 « BATCH » placé dans un chemostat de 3L préalablement stérilisé sont inoculés à DO = 0,1 avec les 100 mL de préculture. Après 4 heures à 30 °C à 850 rpm, l'introduction de la maintenance est réalisée en appliquant le débit définit par l'équation 1.
- [0582] En fin d'introduction, la biomasse est isolée par centrifugation puis lavée à trois reprises avec de l'eau. La biomasse est séchée par lyophilisation avant d'être extraite à l'acétate d'éthyle durant 24 h. La suspension est clarifiée par filtration sur filtre GF/A (Wattman®) le filtrat, composé de PHA en solution dans l'acétate d'éthyle est concentré par évaporation puis séché sous vide poussé à 40°C jusqu'à masse constante.
- [0583] Le PHA peut éventuellement être purifié par solubilisation dans acétate d'éthyle et précipitations successives dans un système Ethanol /eau 70/30 v.v% par exemple.
- [0584] Le PHA a entièrement été caractérisé par méthode spectroscopique et spectrométrique et est conforme à la structure chimique attendue : 95 % molaire d'unité (B) dont R² = n-hexyle (71%) et n-butyle (24%) et 5 % molaire d'unité (A) dont R¹ = 8-bromo-n-octanyle (5,9%) et 6-bromo-n-hexyle (0,2%).
- [0585] Les composés des exemples 1 à 25, peuvent être mélangés avec un ou plusieurs

solvant(s) volatile(s) b) et solvant(s) non volatile(s) c) tels que définis précédemment respectant le rapport massique R tel que défini précédemment;. Le mélange du ou des PHAs a) avec les solvants b) et c) peut être réalisé à température ambiante, sous agitation, de préférence en présence de corps gras d) et éventuellement de solvant(s) organique(s) différent(s) e) tels que définis précédemment. Selon une variante de l'eau f) est ajoutée au mélange de a), b) c) et d) puis sont ajoutés éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s) différent(s) e) tels que définis précédemment.

[0586] Exemples 26 et 27 :

[0587] On a préparé les compositions 27 (comparative) et 28 (invention) décrites dans le Tableau 17 ci après:

[0588] [Tableau. 17] :

Ingrédients	Ex 26 Comparatif	Ex 27 Invention	Ex 28 Invention	Ex 29 Invention
PHA de l'exemple 21 a)	20	20	20	20,6
Parleam HYDROGENATED POLYISOBUTENE c)	-	1	-	-
Emogreen L15 alkane en C ₁₅ -C ₁₉ c)	-	-	3	-
Isononanoate d'isononyle c)	-	-		0,2
Isododécane b)	77,5	79	77	79,2
Ethanol	2,5	-	-	-

Composition en grammes/100g

[0589] Le PHA , l'isododécane et l'éthanol sont mis sous agitation à 2500rpm, à une température de 25°C. Les huiles volatiles b) et non volatiles c) sont introduites et le milieu est chauffé de 25°C à 80°C sous une agitation de 2500rpm. Le milieu est maintenu à 80°C pendant 30 minutes sous une agitation de 3000 rpm puis refroidi de 80°C à 25°C sous une agitation de 2500 rpm.

[0590] *Evaluations des performances*

[0591] Résistance à l'usure

[0592] Description du test :

[0593] La première étape de ce test consiste à réaliser un dépôt. Les dépôts sont préparés sur une carte de contraste Byko Chart Lenata à l'aide d'un tire film et laissés sécher 24 h à

25°C et 45 % HR. L'épaisseur finale du dépôt est de 30 µm.

[0594] Sur ce dépôt sec, un test de résistance à l'usure est réalisé. Une bille en acier hydrophile est utilisée comme frotteur. La charge ou force normale appliquée est de 1N, la vitesse de déplacement de 50 mm.s⁻¹. Sur chaque film sont définies des pistes sur lesquels le frotteur effectue des passages multiples. Dans le cas des mesures d'usure, un contact permanent est maintenu pendant les allers retours de la bille sur le dépôt. Le nombre de passages est croissant pour chacune des pistes. La résistance à l'usure est quantifiée comme correspondant aux nombres de passage minimum pour user totalement le dépôt.

[0595] Dans le cas de cette étude le nombre de passage par pistes sont respectivement 10, 30 à 50 passages, passages.

[0596] Chaque mesure a fait l'objet de 5 répliquas.

[0597] Les résultats des tests de résistance à l'usure seront quantifiés comme décrit dans le tableau ci-dessous :

[0598] [Tableau. 18] :

Résistance à l'usure	Evaluations
0-10 passages de la bille	--
10-30 passages de la bille	-
30-50 passages de la bille	+

[0599] Résultats :

[0600] [Tableau. 19] :

Exemples	Evaluations
26 (comparatif)	--
27 (invention)	+
28 (invention)	+
29 (invention)	+

[0601] Résistance à l'eau

[0602] Description du test :

[0603] Sur le même dépôt sec de 30 µm réalisé pour le test d'usure, la sensibilité à est évaluée après avoir déposé une goutte d'agresseur (20 µl pour l'eau) sur la surface du

dépôt. Les évaluations sont faites après 1h de contact entre l'agresseur et le dépôt. Le niveau de sensibilité aux agresseurs est noté de la façon suivante.

[0604] [Tableau. 20] :

Niveau de sensibilité	Observation
1 - solubilisé	Dépôt solubilisé et support visible
2 - collant	Dépôt présent et collant perceptible au doigt
3 - marqué	Dépôt présent et après essuyage de l'agresseur, l'empreinte de la goutte d'agresseur est visible
4 – non solubilisé	Le dépôt est intact

[0605] Il est apparu que les compositions de l'invention (exemples 27 à 29) demeurent résistantes à l'eau. La présence de plusieurs huiles n'a pas d'impact sur la résistance à l'eau des films obtenus.

Revendications

[Revendication 1]

Composition C1', comprenant :

a) un ou plusieurs copolymère(s) polyhydroxyalcanoate (PHA) qui contien(nen)t et de préférence consistant en, au moins deux unités polymériques différentes répétitives choisies parmi les unités **(A)** et **(B)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

-[O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

unités polymériques **(A)** et **(B)** dans lesquelles :

- **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, non cyclique saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, ou cyclique saturée ou insaturée, aromatique ou non aromatique, comprenant de 5 à 28 atomes de carbones ; de préférence la chaîne hydrocarbonée est choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ;

ladite chaîne hydrocarbonée étant :

- éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes choisis parmi : a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino, e) (thio)carboxy, f) (thio)carboxamide -C(O)-N(R_a)₂ ou -C(S)-N(R_a)₂, g) cyano, h) iso(thio)cyanate, i) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, et j) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, époxyde ou dithiolane, k) actif cosmétique ; l) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique, m) thiosulfate et X représentant a') O, S, N(R_a) ou Si(R_b)(R_c), b') S(O)_r, ou (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄)alkyle,

- ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; **R_b** et **R_c**, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₄)alkoxy particulièrement un seul substituant ; de préférence choisi parmi b) halogène, et j) tel que epoxide ; et/ou
- éventuellement interrompue par un ou plusieurs a') hétéroatomes tels que O, S, N(**R_a**), et Si(**R_b**)(**R_c**), b') S(O)_r, (thio)carbonyle, c') ou les associations de a') avec b') tels que (thio)ester, (thio)amide, (thio)urée, sulfonamide avec **r** valant 1 ou 2, **R_a** étant tel que défini précédemment, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène, **R_b** et **R_c**, étant tels que définis précédemment ;
 - **R²** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** ; en particulier choisi parmi (C₃-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₃-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkyle ou (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche deux atomes de carbone ; et

b) une ou plusieurs huile(s) volatile(s) ;

c) une ou plusieurs huile(s) non volatile(s) ; et

d) éventuellement un ou plusieurs tensioactif(s) ; et

e) éventuellement de l'eau ; et

f) éventuellement un ou plusieurs solvant(s) organique(s) différent(s) de b) et différent(s) de c) étant entendu que :

- (**A**) est différent de (**B**), et
- le rapport massique R de la somme des masses b) d'huile(s)

volatile(s) / la somme des masses c) d'huile(s) volatile(s) est non nul et inférieur à 900.

[Revendication 2] Composition C1' selon la revendication précédente dans laquelle le rapport massique de la somme des masses b) d'huile(s) volatile(s) / la somme des masses c) d'huile(s) volatile(s), de préférence compris entre 3 et 800, plus préférentiellement compris entre 4 et 200.

[Revendication 3] Composition C1' selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t le motif de répétition de formule (I), ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(I)

Formule **(I)** dans laquelle :

- **R¹** et **R²** sont tels que défini dans la revendication 1 ;
- **m** et **n** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence $m > n$ lorsque **R¹** et **R²** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu – plus préférentiellement lorsque **R¹** et **R²** sont alkyle linéaire alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone ; et

de préférence $m < n$ lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou interrompu, et **R²** représente un groupe alkyle.

[Revendication 4] Composition C1' selon la revendication 1, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t trois unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)** et **(C)**, de préférence consitste en 3 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)** et **(C)**., suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs solvates tels que les hydrates :

-[O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

-[O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité **(C)**

unités polymériques **(A)**, **(B)** et **(C)** dans lesquelles :

- **R¹**, et **R²** sont tels que définis dans la revendication 1 ou 2 ;
- **R³** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** dans la revendication 1 ou 2 ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₁-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, et (C₂-C₂₈)alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire, plus particulièrement (C₄-C₂₀)alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹**, ou alors correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche au moins trois atomes de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical **R¹** auquel on retranche quatre atomes de carbone ; et

étant entendu que :

- (**A**) est différent de (**B**) et (**C**), (**B**) est différent de (**A**) et (**C**), et (**C**) est différent de (**A**) et (**B**) ; et

de préférence lorsque **R¹**, **R²** et **R³** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (**A**) est supérieur au pourcentage molaire en unité (**B**), et supérieur au pourcentage molaire en unité (**C**) – plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²** et **R³** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone, et **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 4 atomes de carbone, et

de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (**A**) est inférieur au

pourcentage molaire en unité **(B)** et au pourcentage molaire en unité **(C)** notamment si R^2 représente un groupe alkyle et/ou R^3 représentent un groupe alkyle ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t le motif de répétition de formule **(II)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(II)

Formule **(II)** dans laquelle :

- R^1 , R^2 et R^3 , sont tels que défini précédemment ;
- m , n et p , sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence $m > n + p$ lorsque R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu - plus préférentiellement lorsque R^1 , R^2 et R^3 sont alkyle linéaire, alors R^1 est un groupe alkyle en C_5-C_{13} ; et R^2 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 2 atomes de carbone, et R^3 représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de R^1 auquel on soustraite 4 atomes de carbone; et

de préférence $m < n + p$ lorsque R^1 représente un groupe alkyle substitués et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitués et/ou éventuellement interrompu, et R^2 et R^3 représentent un groupe alkyle.

[Revendication 5]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t quatre unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)** de préférence consiste en 4 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**, **(C)**, et **(D)**, suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

-[-O-CH(R^1)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[-O-CH(R^2)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

-[-O-CH(R^3)-CH₂-C(O)-]- unité **(C)**

-[-O-CH(R^4)-CH₂-C(O)-]- unité **(D)**

unités polymériques **(A)**, **(B)**, **(C)** et **(D)** dans lesquelles :

- **R¹**, **R²** et **R³** sont tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 4 ;
- **R⁴** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** dans une quelconque des revendications précédentes ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour **R¹** tel que défini précédemment ; et

étant entendu que :

- **(A)** est différent de **(B)**, **(C)** et **(D)**, **(B)** est différent de **(A)**, **(C)** et **(D)**, et **(C)** est différent de **(A)**, **(B)** et **(D)** ; et **(D)** est différent de **(A)**, **(B)** et **(C)** ;
- de préférence lorsque **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité **(A)** est supérieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, supérieur au pourcentage molaire en unité **(C)**, et supérieur au pourcentage molaire en unité **(D)** - plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²**, **R³** et **R⁴** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 4 atomes de carbone, et **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 6 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou

éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité **(A)** est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, est inférieur au pourcentage molaire en unité **(B)**, et est inférieur au pourcentage molaire en unité **(C)**, notamment si **R²** représente un groupe alkyle et/ou **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule **(III)**, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(III)

Formule **(III)** dans laquelle :

- **R¹, R², R³, et R⁴** sont tels que défini précédemment ;
- **m, n, p, et v** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;

de préférence lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + q$ - plus préférentiellement lorsque **R¹, R², R³ et R⁴** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 4 atomes de carbone, et **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 6 atomes de carbone ; et de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, et **R² et R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** représente un

groupe un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu alors $n > m + v$; plus préférentiellement $n + p > m + v$.

[Revendication 6]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) contien(nen)t cinq unités polymériques différentes répétitives **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, et **(E)** de préférence consiste en 5 unités polymériques différentes **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, et **(E)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques et leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates:

-[-O-CH(R¹)-CH₂-C(O)-]- unité **(A)**

-[-O-CH(R²)-CH₂-C(O)-]- unité **(B)**

-[-O-CH(R³)-CH₂-C(O)-]- unité **(C)**

-[-O-CH(R⁴)-CH₂-C(O)-]- unité **(D)**

-[-O-CH(R⁵)-CH₂-C(O)-]- unité **(E)**

unités polymériques **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)** et **(E)** dans lesquelles :

- **R¹, R², R³ et R³** sont tels que définis dans une quelconque des revendications précédentes ; et
- **R⁵** représente un groupe hydrocarboné, cyclique ou non cyclique, linéaire ou ramifiée, saturé comprenant de 3 à 30 atomes de carbone éventuellement substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à l) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R⁴ auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R⁴ auquel on retranche au moins 2 atomes de carbone, de préférence auquel on retranche 2 atomes de carbone ;

étant entendu que :

- (A) est différent de (B), (C), (D) et (E) ; (B) est différent de (A), (C), (D) et (E), et (C) est différent de (A), (B), (D) et (E) ; (D) est différent de (A), (B), (C) et (E) ; et (E) est différent de (A), (B), (C) et (D) ;
- de préférence lorsque **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴** et **R⁵** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu le pourcentage molaire en unité (A) est supérieur au pourcentage molaire en unité (B), supérieur au pourcentage molaire en unité (C), et supérieur au pourcentage molaire en unité (D), supérieur au pourcentage molaire en unité (E) - plus préférentiellement lorsque **R¹**, **R²**, **R³**, **R⁴** et **R⁵** sont alkyle linéaire, alors **R¹** est un groupe alkyle en C₅-C₁₃; et **R²** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 2 atomes de carbone, **R³** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 4 atomes de carbone, **R⁴** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 6 atomes de carbone, et **R⁵** représente un groupe alkyle linéaire avec un nombre de carbone correspondant au nombre de carbone de **R¹** auquel on soustraite 8 atomes de carbone, et
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors le pourcentage molaire en unité (A) est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), est inférieur au pourcentage molaire en unité (B), et est inférieur au pourcentage molaire en unité (C), notamment si **R²** représente un groupe alkyle et/ou **R³** représentent un groupe alkyle, et **R⁴** et **R⁵** représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu, alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ;

plus préférentiellement le ou les copolymères PHA comprennent le motif de répétition de formule (IV), ainsi que leurs isomères optiques,

géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(IV)

Formule **(IV)** dans laquelle :

- **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** sont tels que défini précédemment ;
- **m, n, p, v et z** sont des entiers supérieurs ou égal à 1, de préférence la somme $n + m + p + v + z$ est compris inclusivement entre 450 et 1400 ;
- de préférence lorsque **R¹, R², R³, R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle non substitué et non interrompu alors $m > n + p + v + z$;
- de préférence lorsque **R¹** représente un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, **R² et R³** représentent un groupe alkyle et les groupes **R⁴ et R⁵** représentent un groupe alkyle substitué et/ou interrompu ; alkényle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu ; ou alkynyle éventuellement substitué et/ou éventuellement interrompu, alors $n > m + v + z$; plus préférentiellement $n + p > m + v + z$.

[Revendication 7]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement **R¹** est un groupe alkyle substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à k), ledit groupe alkyle comprenant 5 à 12, de préférence entre 6 et 10 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 9 atomes de carbone tel que n-octyle ; de préférence **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi b) hydroxy, c) thiol, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que anhydride, ou époxyde, j) actif cosmétique choisi parmi les chromophores colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, filtres UV, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ)

(hétéro)aryle tel que phényle, δ) actif cosmétique tel que défini précédemment et X représentant a') O, S, N(R_a), b') carbonyle, c') ou leurs associations de a') avec b') tels que ester, amide, urée ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; encore plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont tels que **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment un groupe alkyle tel que défini précédemment, qui est substituée par un ou plusieurs (de préférence un) groupes choisis parmi a) halogène tels que chlore ou brome, b) hydroxy, d) (di)(C₁-C₄)(alkyl)amino de préférence amino, e) carboxy, i) (hétéro)cycloalkyle tel que époxyde, h) (hétéro)aryle tel que phényl ou furyl, k) R-X avec **R** représentant un groupe choisi parmi α) cycloalkyle tel que cyclohexyle, β) hétérocycloalkyle tel que sucre de préférence monosaccharide tel que glucose, γ) (hétéro)aryle tel que phényle, et X représentant a') O, S, N(R_a) de préférence S ; **R_a** représentant un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène ; mieux ladite chaîne hydrocarbonée **R¹** est substituée en bout de chaîne du côté opposé de l'atome de carbone qui porte ledit radical **R¹**.

[Revendication 8]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle **R¹** représente une chaîne hydrocarbonée, notamment alkyle, en particulier en C₇-C₂₀, plus particulièrement en C₈-C₁₈, encore plus particulièrement en C₉-C₁₆, qui est interrompue par un ou plusieurs (de préférence un) atomes ou groupes choisis parmi O, S, N(R_a), carbonyle, ou leurs associations telles que ester, amide, urée, avec **R_a** étant tel que défini dans les revendications précédentes, de préférence **R_a** représente un atome d'hydrogène; de préférence un groupe alkyle qui est interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S, plus préférentiellement par un atome O, ou S notamment S ; de préférence ladite chaîne hydrocarbonée interrompue, notamment alkyle, est linéaire.

[Revendication 9]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle **R¹** est de formule suivante $-(CH_2)_r-X-(ALK)_u-G$ avec X étant tel que défini précédemment, en particulier représentant O, S, N(R_a), de préférence S, ALK représente une chaîne (C₁-C₁₀)alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, plus particulièrement (C₁-C₈)alkylène, r représente un entier compris inclusivement entre 6 et 11, de préférence entre 7 et 10 tel que 8 ; u vaut 0 ou 1 ; et G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C₁-C₄

)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle, cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc représente avec R^e représentant un groupe $R^f - C(O)-$, avec R^f représentant un groupe (C_1-C_4) alkyle tel que méthyl. De préférence lorsque u vaut 0, G représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle, ou sucre tel que défini précédemment. Selon une autre variante avantageuse lorsque u vaut 1, G représente un atome d'hydrogène, ou un groupe choisi parmi hydroxy, carboxy, (di)(C_1-C_4)(alkyl)amino, (hétéro)aryle en particulier aryle tel que phényle.

[Revendication 10] Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comportent un radical R^2 choisi parmi (C_1-C_{28}) alkyle, linéaire ou ramifié, et (C_2-C_{28}) alkényle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe hydrocarboné linéaire ; particulièrement (C_3-C_{20}) alkyle ou (C_3-C_{20}) alkényle, de préférence le groupe hydrocarboné possède un nombre de carbone correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au moins un atome de carbone, de préférence correspondant au nombre d'atomes de carbone du radical R^1 auquel on retranche au moins deux atomes de carbone.

[Revendication 11] Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comportent un radical R^2 est un groupe (C_1-C_8) alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, particulièrement en (C_2-C_6) alkyle, de préférence en (C_4-C_6) alkyle tel que n-pentyle ou n-hexyle ; ou alors R^2 est un groupe (C_3-C_8) alkyle ramifié, particulièrement en (C_4-C_6) alkyle, de préférence en (C_4-C_5) alkyle ramifié tel que isobutyle.

[Revendication 12] Composition C1' selon une quelconque des revendications 1, 3, 4 à 11, dans laquelle le ou les copolymères PHA sont tels que, lorsque R^1 représente un groupe (C_3-C_{30}) alkyle, l'unité (A) est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5% à 99%, plus préférentiellement de 50% à 99% , plus particulièrement de 60% à 99% et encore plus préférentiellement de 70 % à 99%, l'unité (B) est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 2 à 40 % ; et l'unité (C) est présente de préférence en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 % par rapport à l'ensemble des unités (A), (B) et (C)..

[Revendication 13] Composition C1' selon une quelconque des revendications 1, 3, 4 à 11, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) sont tels que lorsque R^1 re-

présente chaîne hydrocarbonée choisie parmi i) (C₅-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié, ii) (C₅-C₂₈)alkényle, linéaire ou ramifié, iii) (C₅-C₂₈)alkynyle, linéaire ou ramifié, de préférence le groupe hydrocarboné est linéaire ladite chaîne hydrocarbonée étant substituée par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que défini pour R¹ ; en particulier représente un groupe hydrocarboné choisi parmi (C₄-C₂₈)alkyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes ou groupes a) à m) et/ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes a') à c') tels que définis précédemment,

- l'unité **(A)** est présente en un pourcentage molaire allant de 0,1 à 99 %, préférentiellement un pourcentage molaire allant de 0,5 et 50 %, plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 1 et 40 %, encore plus préférentiellement un pourcentage molaire allant de 2 et 30 %, mieux un pourcentage molaire allant de 5 et 20 % ; encore mieux un pourcentage molaire allant de 10 et 30 % en mole d'unité **(A)** ; et
- l'unité **(B)** est présente en un pourcentage molaire allant de 1 % à 99,5 %, de préférence de 1 % à 90 %, plus préférentiellement de 2 % à 70 %, tout particulièrement de un pourcentage molaire de 2 à 10 %, et
- l'unité **(C)** est présente en un pourcentage molaire allant de 0,5 à 20 %, par rapport à l'ensemble des unités **(A)**, **(B)** et **(C)** ; avantageusement, le ou les copolymères PHA de l'invention comprennent de 2 % à 10 % en mole d'unité **(B)** ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité **(C)**, plus avantageusement le copolymère comprend de 5 % à 35 % en mole d'unité **(B)** ; et de 0,5 % à 7 % en mole d'unité **(C)**..

[Revendication 14]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA qui comprennent les unités répétitives **(A)** suivantes, ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :

(A)	R ¹
-----	----------------

A1	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -COOH
A2	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -H
A3	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -OH
A4	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -NH ₂
A5	-ALK ₁ -S-Cycl'
A6	-ALK ₁ -S-CH ₂ -Fur
A7	-ALK ₁ -S-Suc
A8	-ALK ₁ -S-ALK ₂ -Ar
A9	-ALK ₁ -Hal
A10	-ALK ₁ -CN
A11	-ALK ₁ -CH=CR _r R _w
A12	-ALK ₂ -H

Unité répétitive A1 à A12 dans lesquelles :

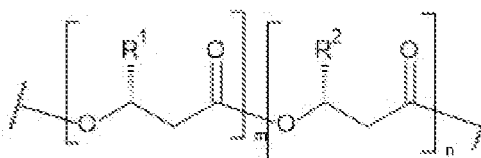
- ALK₁ représente un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence en C₁-C₁₀ linéaire ou ramifié, plus préférentiellement linéaire ;
- ALK₂ représentent un radical hydrocarboné divalent en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₁-C₁₂ linéaire ou ramifié ;
- R_r et R_w désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle (C₁-C₄ tel que méthyle, de préférence R_r et R_w sont identiques ;
- Hal représente un atome d'halogène tel que brome ;
- Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;
- Cycl' : représente un groupe cycloalkyle tel que cyclohexyle ou hétérocycloalkyle tel que dithiolane ou époxyde de préférence époxyde ;
- Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;
- Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl en particulier acétyle.

Particulièrement la stéréochimie des atomes de carbone portant les radicaux R¹ est de configuration (R).

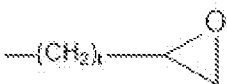
[Revendication 15]

Composition C1' selon une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères PHA a) comprennent les unités répétitives suivantes ainsi que leurs isomères optiques, géométriques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels

que les hydrates :



Composés	R ¹	R ²
(1)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(2)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(3)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(4)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(5)	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(6)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(7)	-(CH ₂) ₈ -S-Suc	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(8)	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -Ar	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(9)	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Ar'	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(10)	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(11)	-(CH ₂) ₅ -Hal	-(CH ₂) ₅ -CH ₃
(12)	-(CH ₂) ₅ -CN	-(CH ₂) ₅ -CH ₃

(13)		$-(CH_2)_5-CH_3$
(14)	$-(CH_2)_2-Ar$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(15)	$-(CH_2)_4-CH_3$	$-(CH_2)_2-CH_3$
(16)	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-(CH_2)_3-CH_3$
(17)	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-(CH_2)_4-CH_3$
(18)	$-(CH_2)_8-CH_3$	$-(CH_2)_6-CH_3$
(19)	$-(CH_2)_3-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20)	$-(CH_2)_8-CH=CH_2$	$-(CH_2)_5-CH_3$
(21)	$-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$

m et n sont tels que définis précédemment, Hal représente un atome d'halogène tel que brome et t représente un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8 tel que 6.

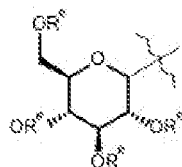
Ar : représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényl ;

Ar' : représente un groupe (C₁-C₄)alkyl(hétéro)aryle tel que t-Butylphényl, de préférence 4-*t*-butylphényl ;

Cycl : représente un groupe cyclohexyle ;

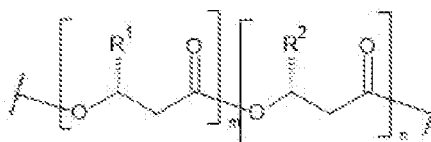
Fur : représente un groupe furyle, de préférence 2-furyl ;

Suc : représente un groupe sucre, en particulier un monosaccharide éventuellement protégé par un ou plusieurs groupes tel que acyl, de préférence Suc représente :

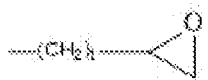


avec R^6 représentant un groupe $R^1-C(O)-$, avec R^1 représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyl.

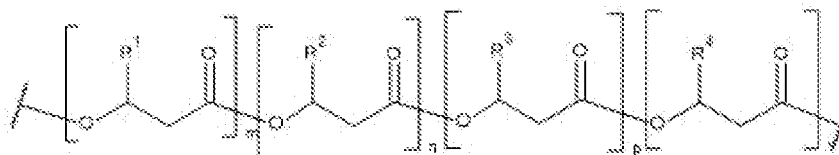
plus préférentiellement le ou les copolymères PHA sont de formule suivante, ainsi que leurs isomères optiques, leurs sels d'acide ou de base, organique ou minéral, et leurs solvates tels que les hydrates :



Composés	R ¹	R ²
(1')	-(CH ₂) ₈ -S-CH(CH ₃)-C(O)-OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(2')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(3')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₈ -OH	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(4')	-(CH ₂) ₈ -S-(CH ₂) ₂ -NH ₂	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(5')	-(CH ₂) ₈ -S-Cycl	-(CH ₂) ₄ -CH ₃
(6')	-(CH ₂) ₈ -S-CH ₂ -Fur	-(CH ₂) ₄ -CH ₃

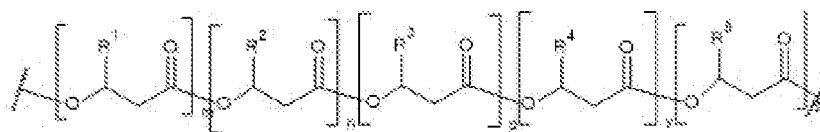
(7')	$-(CH_2)_n-S-Suc$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(8')	$-(CH_2)_n-S-(CH_2)_t-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(9')	$-(CH_2)_n-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(10')	$-(CH_2)_n-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(11')	$-(CH_2)_n-Hal$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(12')	$-(CH_2)_n-CN$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(13')		$-(CH_2)_n-CH_3$
(14')	$-(CH_2)_n-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(15')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(16')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(17')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(18')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(19')	$-(CH_2)_n-CH(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(20')	$-(CH_2)_n-CH=CH_2$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(21')	$-(CH_2)_n-CH=C(CH_3)CH_3$	$-CH_2-CH(CH_3)CH_3$
(22')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(23')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(24')	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$

M, n, Hal, t, Ar, Ar', Cycl, Fur, et Suc sont tels que définis précédemment pour les composés (1) à (14).

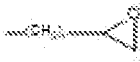
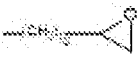
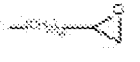


Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(25)	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$
(26)	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-CH_3$
(27)	$-(CH_2)_n-CN$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-CN$
(28)	$-(CH_2)_n-Ar$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-(CH_2)_n-CH_3$	$-Ar$

S



Composés	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(29)	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	-(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂
(30)	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	-(CH ₂) ₇ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₆ -CH=CH ₂
(31)	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-CH ₃
(32)	-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	- (CH ₂) ₆ - CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃	-(CH ₂) ₆ -CH ₃

(33)	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(34)	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-CH_3$
(35)	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-OH$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-OH$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-OH$
(36)	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-NH_2$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-NH_2$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-NH_2$
(37)	$-(CH_2)_x-S-Cycl$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-Cycl$	$-(CH_2)_x-S-Cycl$
(38)	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Fur$	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Fur$
(39)	$-(CH_2)_x-S-Suc$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-Suc$	$-(CH_2)_x-S-Suc$
(40)	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-Ar$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-Ar$	$-(CH_2)_x-S-(CH_2)_y-Ar$
(41)	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Ar'$	$-(CH_2)_x-S-CH_2-Ar'$
(42)	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$	$-(CH_2)_x-S-CH(CH_3)-C(O)-OH$
(43)	$-(CH_2)_x-Hal$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-Hal$	$-(CH_2)_x-Hal$
(44)		$-(CH_2)_x-CH_3$	$-(CH_2)_x-CH_3$		

de préférence le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15), (16) et (17) notamment (16) ; plus particulièrement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (15'), (16') et (17') notamment (16') ; plus préférentiellement le ou les PHA a) de l'invention sont choisis parmi les composés (25), (26), (31) et (32)

notamment (26),.

[Revendication 16]

Composition C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle b) la ou les huile(s) volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi les huiles hydrocarbonées et siliconées; en particulier choisies parmi :

* les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} comme les isoalcanes comme les isoalcanes (appelées aussi isoparaffines) telles que les C_{13} - C_{16} Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane (encore appelé

2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), plus préférentiellement l'isododécane ;

- les alcanes linéaires par exemple en C_{11} - C_{16} , seuls ou en mélanges, par exemple tels que l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines comme, ou le n-dodécane (C_{12}) et le n-tétradécane (C_{14}), le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C_{11}) et de n-tridécane (C_{13}), et leurs mélanges ainsi que les mélanges de *n*-undécane (C_{11}) et de *n*-tridécane (C_{13});

- les alcanes cycliques, non aromatiques, en C_5 - C_{12} volatiles ;

* les esters à chaîne courte ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;

* les huiles hydrocarbonées carbonate de structure $R'_1-O-C(O)-O-R'_2$ dans laquelle R'_1 et R'_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_4 - C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4 - C_8 , avantageusement, choisie parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;

* les huiles éthers de formule R_1-O-R_2 dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_4 - C_8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_4 - C_8 ;

* les huiles siliconées comprenant en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles siliconées comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, telles que les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadimethylsiloxane, la dodécamethylpentasiloxane, la cyclohexadimethylsiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl tri-

siloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.;

plus préférentiellement la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi les alcanes en C₈-C₁₆ de notamment ramifiés tels que l'isododécane.

[Revendication 17]

Composition C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle c) la ou les huiles(s) non volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi :

* les huiles fluorées non volatiles notamment choisies parmi les polyéthers fluorés, ainsi que parmi les huiles fluorosiliconées, les silicones fluorées ;

* les huiles siliconées non volatiles notamment choisies parmi les silicones non volatiles de noms INCI suivants : diméthicone, diméthiconol, triméthyl pentaphényl trisiloxane, tétraméthyl tétraphényl trisiloxane, diphenyl diméthicone, triméthylsiloxypényl diméthicone, phényltriméthicone, diphenylsiloxypényl triméthicone ; ainsi que leurs mélanges.

* les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires notamment choisies parmi les composés linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique : i) l'huile de paraffine, ii) le squalane, l'isoeicosane, iii) les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en C₁₅-C₂₈, tels que les mélanges dont les noms INCI sont (C₁₅-C₁₉)alkane, (C₁₈-C₂₁)Alkane, (C₂₁-C₂₈)alkane, iv) les polybutènes, hydrogénés ou non ; v) les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés, vi) les polydécènes, hydrogénés ou non, , vii) les copolymères décène/butène, les copolymères butène/isobutène et viii) leurs mélanges ;

* les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires pouvant être choisies parmi :

i) les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C₁₀-C₂₆, de préférence les mono-alcools ; avantageusement, les alcools en C₁₀-C₂₆ sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone ; de préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, comme notamment l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylque, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges ;

ii) les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en

particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C_4 à C_{36} , et notamment de C_{18} à C_{36} , ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; à titre d'exemples, on peut notamment citer les triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique ; les huiles végétales comme les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de noyaux d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, d'arachide, de coco, d'argan, de passiflore, de kaya ; la fraction liquide du beurre de karité, et la fraction liquide du beurre de cacao ; ainsi que leurs mélanges ;

iii) les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule $R-C(O)-OR'$ dans laquelle $R-C(O)-O-$ représente le reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol ; le nombre total d'atomes de carbone étant avantageusement d'au moins 10 ; notamment choisis parmi l'isoamyl laurate, l'octanoate de cétostéaryle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'heptanoate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylène glycol et leurs mélanges, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate, le myristyl myristate ;

iv) les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;

v) les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate

d'alcools en C_{12} - C_{15} , le 2-phényl éthyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate ;

vi) les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle ;

vii) les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C_{24} - C_{28} tels que le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2-tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;

viii) les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux de nom INCI dilinoleic acid / butanediol copolymer, dilinoleic acid / propanediol copolymer ; les polyesters obtenus par condensation de dimère d'acide gras et de dimer diol comme le dimer dilinoleyl dimer dilinoleate ;

ix) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;

x) les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate ;

xi) les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que le copolymère vinylpyrrolidone/1-hexadecene ; et

xii) leurs mélanges ;

* les huiles carbonates non volatiles peuvent être choisies parmi les carbonates de formule $R_8-O-C(O)-O-R_9$, avec R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C_4 à C_{12} , et préférentiellement de C_6 à C_{10} , linéaire ou ramifiée ; les huiles carbonates peuvent être le dicaprylyl carbonate (ou dioctyle carbonate), le di(ethyl-2-hexyl) carbonate, le dipropylheptyle carbonate, le dibutyle carbonate ; le di-neopentyl carbonate ; dipentyl carbonate ; di neoheptyl carbonate ; di-heptyl carbonate ; di-isononyl carbonate ; ou di-nonyl carbonate ; et de préférence de dioctyle carbonate ;

* les huiles appelées huile éther non volatiles de formule R_1-O-R_2 dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C_6 - C_{24} linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C_6 - C_{18} , et de manière préférée un groupe alkyle en C_8 - C_{12} . Il peut être préférable que R_1 et R_2 soient identiques. Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undodyle, un groupe dodécyle, un groupe tridécyle, un groupe tétradécyle, un groupe pentadécyle, un

groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle, un groupe octadécyle, un groupe nonadécyle, un groupe éicosyle, un groupe béhényle, un groupe docosyle, un groupe tricosyle et un groupe tétracosyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1,1-diméthylpropyle, un groupe 3-méthylhexyle, un groupe 5-méthylhexyle, un groupe éthylhexyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe 5-méthylheptyle, un groupe 1-éthylhexyle, un groupe 1-butylpentyle, un groupe 2-butylheptyle, un groupe isotridécyle, un groupe 2-pentylnonyle, un groupe 2-hexyldécyle, un groupe isostéaryle, un groupe 2-heptylundécyle, un groupe 2-octyldodécyle, un groupe 1,3-diméthylbutyle, un groupe 1-(1-méthyléthyle)-2-méthylpropyle, un groupe 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, un groupe 3,5,5-triméthylhexyle, un groupe 1-(2-méthylpropyl)-3-méthylbutyle, un groupe 3,7-diméthylheptyle, et un groupe 2-(1,3,3-triméthylbutyl)-5,7,7-triméthylheptyle. Comme groupe alkyle cyclique, on peut citer un groupe cyclohexyle, un groupe 3-méthylcyclohexyle et un groupe 3,3,5-triméthylcyclohexyle., le dilaurylether, le diisostéarylether, le dioctylether, le nonylphénylether, le dodécyl diméthylbutylether, le cétyl diméthylbutylether, le cétyl isobutyl ether et leurs mélanges ;

plus préférentiellement c) la ou les huiles(s) non volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® ; les mélanges de C₁₅-C₁₉ Alkane, et parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule R-C(O)-OR' dans laquelle R-C(O)-O représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tels que définis précédemment notamment l'isononanoate d'isononyle.

[Revendication 18]

Composition C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :

- la quantité en huile volatile b) est comprise entre 5 % et 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement entre 20 % et 90 % en poids, préférentiellement entre 50 % et 85 %, mieux entre 60 % et 80 % en poids par rapport au poids total de la composition ; et/ou
- la quantité en huile non volatiles c) est comprise entre 0,1 % et 15 % en poids, de préférence 0,12 % à 12 % en poids, plus

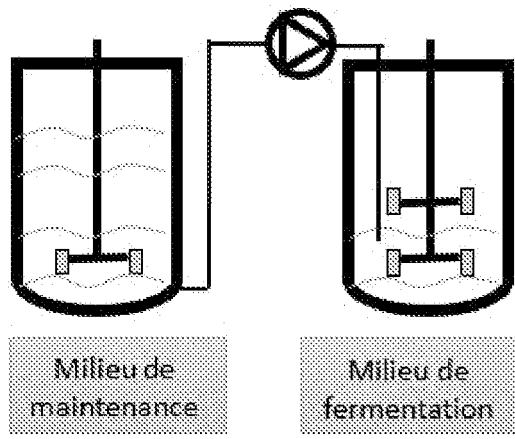
préférentiellement entre 0,15 % et 10 % en poids, encore plus préférentiellement entre 0,2 % et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 19] Composition C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle : le rapport massique R doit respecter l'inéquation suivante $0 < R < 900$, particulièrement $1 < R \leq 800$ mieux $1 < R < 800$; plus particulièrement $2 < R \leq 700$ mieux $2 < R < 700$; préférentiellement $3 < R \leq 600$ mieux $3 < R < 600$; plus préférentiellement $3,5 < R \leq 600$ mieux $3,5 < R < 600$; encore plus préférentiellement $4 < R \leq 500$ mieux $4 < R < 500$; de façon plus avantageuse $4,5 < R \leq 400$ mieux $4,5 < R < 400$.
- [Revendication 20] Composition C1 ou C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant e) un ou plusieurs solvant(s) organique(s) différent(s) de c) les solvants organiques polaires protiques ou polaire aprotique de préférence polaire protique, particulièrement les monoalcools inférieurs ayant de 2 à 10 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, de préférence l'éthanol ; de préférence la quantité en solvant(s) organique(s) est inférieure à 70% en poids, plus préférentiellement inférieure à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition C1 ou C1' ; Selon un mode de réalisation de l'invention la composition C1 ou C1' comprend une quantité en solvant(s) organique(s) supérieure à 0,5 %, plus particulièrement supérieure ou égale à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition. Particulièrement la composition comprend entre 2 % et 50 % en poids de solvant(s) organique(s).
- [Revendication 21] Composition C1' selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en outre un ou plusieurs agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge.
- [Revendication 22] Procédé de traitement des matières kératiniques de préférence α) les

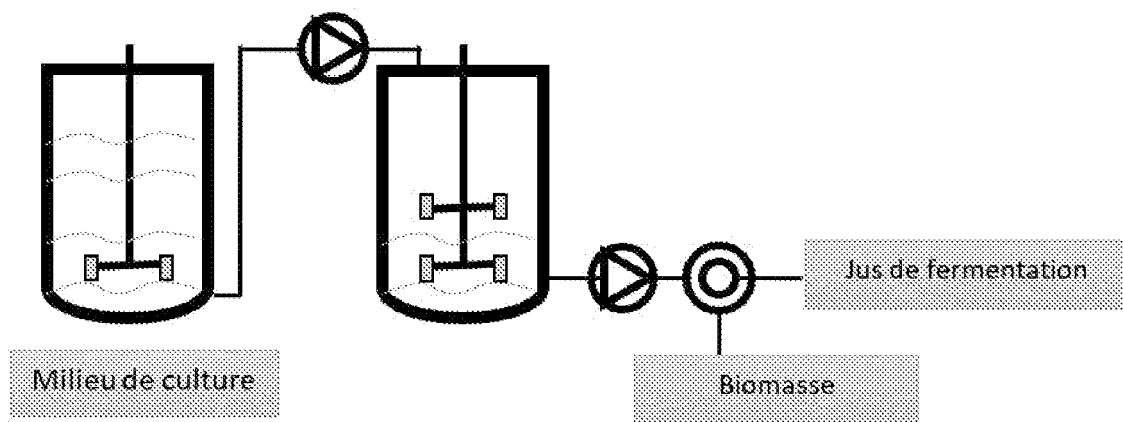
fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, par application de la composition C1' telle que définie dans une quelconque des revendications précédentes.

[Revendication 23] Utilisation cosmétiques de la composition C1' selon une quelconque des revendications 1 à 21.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2021/113450 A1 (SAETTONE PAOLO [IT] ET
AL) 22 avril 2021 (2021-04-22)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2020/128050 A1 (OREAL [FR])
25 juin 2020 (2020-06-25)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT